THÈSES

PRESENTEES
A L'UNIVERSITE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PAR

Jean-Loup CHENOT

Première thèse

ETUDE PHYSIQUE ET THEORIQUE DE COMPLEXES DU NICKEL II CONTENANT L'ION XANTHATE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 juin 1973 devant la Commission d'examen

MM. les Professeurs *H. BRUSSET* — *Président*

R. DAUDEL
P. SOUCHAY
J. VIGNES
M. L. SAJUS
} *Examinateurs*

THÈSES

PRESENTEES
A L'UNIVERSITE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PAR

Jean-Loup CHENOT

Première thèse

ETUDE PHYSIQUE ET THEORIQUE DE COMPLEXES DU NICKEL II CONTENANT L'ION XANTHATE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 26 juin 1973 devant la Commission d'examen

MM. les Professeurs *H. BRUSSET* — *Président*

R. DAUDEL
P. SOUCHAY
J. VIGNES
M. L. SAJUS
} *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

La présente étude a été réalisée dans les laboratoires de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.

Je prie M. le Professeur H. BRUSSET de bien vouloir trouver ici l'expression de ma gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse.

Je remercie M. le Professeur R. DAUDEL, M. le Professeur P. SOUCHAY, M. le Professeur J. VIGNES et M. L. SAJUS, Directeur de la Division Recherches Chimiques de Base à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury d'examen.

Je tiens à remercier M. NAVARRE, Président de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, M. BALACEANU, Directeur Général, M. J.CHAPELLE, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs et M. L.SAJUS, pour m'avoir fourni les conditions favorables à la préparation de cette thèse.

J'exprime ici ma vive reconnaissance à M. RIGNY, Chef du Département de Physico-Chimie au CEA, qui a bien voulu suivre l'évolution de mon travail.

Je remercie M. le Professeur VIGNES, M. DUPUY, Directeur de la Division Mathématiques Appliquées, et M. THOMAS, pour leurs conseils et les sous-programmes qu'ils m'ont aimablement fournis.

Que les Membres du Département de Physique de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je remercie les ingénieurs de la Division Recherches Chimiques de Base, et en particulier M. F.X. de CHARENTENAY et M. G.MARTINO pour les conseils qu'ils m'ont donnés, et M. C.BLEJEAN pour l'intérêt qu'il a montré pour mes travaux.

Je remercie enfin le Secrétariat de la Division Recherches Chimiques de Base pour avoir si rapidement préparé les premiers exemplaires de ma thèse.

Je remercie tous mes camarades de thèse et les techniciens de la Division Recherches Chimiques de Base pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée.

S O M M A I R E

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE : Etude physico-chimique de complexes du nickel II contenant l'ion xanthate

Introduction 3

A - Synthèse

I - SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART 5

II - SYNTHESE DES COMPLEXES MIXTES DU NICKEL 6

III - STABILITE DES XANTHATES MIXTES 10

B - Etude physique

I - DETERMINATION DE LA GEOMETRIE DES COMPLEXES EN SOLUTION

a) Cryométrie 13

b) Tonométrie 13

c) Magnétisme 13

d) Conclusion 13

II - IDENTIFICATION DES COMPOSES EN SOLUTION 14

III - ETUDE DES COMPLEXES PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

1° - Conditions opératoires 15

2° - Xanthates de nickel 15

3° - Halogénures de nickel complexés par des phosphines.. 16

4° - Composés mixtes 17

5° - Conclusion de l'étude infra-rouge 19

IV - SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE ET VISIBLE

1° - Rappel de la théorie 20

2° - Principe de l'attribution des transitions électroniques 21

3° - Technique opératoire 21
4° - Spectres dans la région 190-850 nm 23
5° - Spectres dans le proche infra-rouge 29

V - RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON 30

1° - Mode opératoire 30
2° - Influence de l'halogène sur l'ion xanthate 30
3° - Influence de la phosphine sur l'ion xanthate 32
4° - Influence de l'halogène sur la phosphine 32

CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO CHIMIQUE 32

2ème PARTIE : Etude théorique des complexes

INTRODUCTION 35

A . ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 36

I - THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES
II - METHODES AB-INITIO

1° - Formalisme général 37
2° - Méthodes ab-initio exactes 38
3° - Méthodes ab-initio approximatives 38

III - METHODES SEMI-EMPIRIQUES

1° - Caractères généraux 39
2° - Méthode CNDO 40
3° - Méthodes INDO et MINDO 41
4° - Méthode MCZDO 42

IV - METHODES EMPIRIQUES

1° - Introduction 43
2° - Méthode Hückel étendue 43
3° - Méthodes du type Hückel étendue itérative 44

VI - DESCRIPTION DU PROGRAMME CPX

1° - Organisation générale 58
2° - LECTUR 58
3° - CALCSH 58
4° - COMOL 58
5° - CACPHY 59
6° - Listing de CPX 59

C . ETUDE DES XANTHATESMIXTESDE NICKEL PAR CPX

I - DETERMINATION DES COORDONNEES ATOMIQUES

II - RESULTATS POUR LES METHYL ET ETHYL XANTHATES

1° - Configuration du nickel et charges 61
2° - Populations de recouvrement 61
3° - RMN 64
4° - Transitions électroniques 65
5° - Densités électroniques 65

CONCLUSION DE L'ETUDE THEORIQUE 67

3ème Partie : Structure géométrique et structure électronique des halogèno-xanthato nickel phosphine en solution

I - RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS SUR LES XANTHATES MIXTES

1° - Résultats expérimentaux 69
2° - Résultats des calculs théoriques 70
3° - Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes.. 71

II - DESCRIPTION DES XANTHATES MIXTES DE NICKEL 72
III - ETUDE CRITIQUE DE NOTRE METHODE THEORIQUE 74
IV - AMELIORATIONS DU PROGRAMME CPX 75

1° - Version CPX1 75
2° - Autres possibilités d'extension 75

V - CALCUL DE GRANDEURS PHYSIQUES

1° - Energie de liaison 45
2° - Potentiels d'ionisation 45
3° - Transitions électroniques 46
4° - Transitions de vibrations 46
5° - RMN 47
6° - Charge formelle et densité électronique 47

B . MISE AU POINT D'UN PROGRAMME ADAPTE AUX COMPLEXES DE TAILLES IMPORTANTES.

I - LIMITATIONS IMPOSEES PAR LE CALCULATEUR

1° - Performances du calculateur 49
2° - Nature du problème à traiter 49
3° - Orbitales moléculaires de valence 49

II - FORMULATION DE LA METHODE ET DETERMINATION DE LA BASE

1° - Formulation 50
2° - Base d'orbitales moléculaires 50
3° - Base d'orbitales atomiques 50

III - CALCUL DE LA MATRICE S

1° - Cas de deux atomes 51
2° - Cas d'un atome et d'une molécule 51
3° - Cas de deux molécules 52

IV - CALCUL DE LA MATRICE H

1° - Elements diagonaux 53
2° - Termes non diagonaux 54

V - CALCUL DES CONSTANTES PHYSIQUES

1° - Résolution du système $(H - \varepsilon S) X = o$ 56
2° - Transitions électroniques 56
3° - Populations et densité électroniques 57

CONCLUSION GENERALE 77

BIBLIOGRAPHIE 79

ANNEXE 1 : Cryométrie sous atmosphère contrôlée 85

2 : Balance de Gouy 87

3 : UV à basse température 89

4 : Matrice de recouvrement correspondant à deux atomes, exprimée dans un repère intrinsèque 91

5 : Décomposition de Cholesky 93

6 : Moments monocentriques 95

7 : Listing de CPX1 97

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les méthodes d'études physiques appliquées à la chimie, se sont développées de façon extrêmement spectaculaire. Les méthodes anciennes se sont perfectionnées et deviennent très courantes, (spectroscopie IR, UV visible, RMN, RPE), ou sont automatisées (digitalisation des mesures pour analyse des résultats, intégration, accumulation de spectres, etc...), tandis que de nouvelles méthodes sont apparues et semblent parfois extrêmement prometteuses (spectroscopie Mossbauer, ESCA,) Malheureusement, dans le domaine de la catalyse homogène, ces diverses méthodes ne fournissent souvent que des résultats fragmentaires ou ambigüs, fort difficiles à interpréter. Ce dernier point tient à la taille des molécules responsables de l'acte catalytique et la biochimie nous montre qu'en général, la spécificité d'un catalyseur s'accompagne d'une très grande complexité de ce catalyseur.

De façon parallèle et grace à l'apparition sur le marché, de calculateurs électroniques de plus en plus performants, la chimie quantique moléculaire a réalisé également d'énormes progrès dans la dernière décennie. Il est désormais concevable de fournir une description complète et exacte des petites molécules, sans référence aux données expérimentales. Si on utilise les méthodes les plus élaborées, le calcul des diverses constantes physiques, conduit à des résultats très satisfaisants. Pour les molécules plus complexes, il n'en est pas de même, mais les résultats sont encore souvent en accord raisonnable avec les données expérimentales et l'on a pu constater qu'en général et à l'intérieur de séries homogènes, les variations des grandeurs physiques sont respectées.

On peut alors se demander quel degré de confiance on peut actuellement accorder aux méthodes théoriques, pouvant être appliquées à l'étude de complexes intéressant la catalyse homogène et réclamant un temps de calcul raisonnable. Dans ce travail, nous nous sommes efforcés d'utiliser concurremment certaines méthodes physiques traditionnelles et une méthode théorique assez simple, dans le but d'obtenir le maximum d'informations sur des molécules assez complexes. Nous admettrons que l'ensemble des résultats obtenus par les calculs de chimie quantique seront valides, si nombre d'entre eux sont en accord avec les résultats expérimentaux, auxquels ils fourniront d'ailleurs un support théorique en vue d'une meilleure interprétation. La description finale des complexes, à laquelle nous aboutissons dans ce travail, doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes chimiques et, dans une certaine mesure, par l'étude de corrélations et au moins pour une famille de composés analogues, de formuler des prévisions.

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris l'étude physicochimique et théorique d'une série de composés du nickel et dérivant de

l'ion xanthate ($ROCS_2^-$). Ces composés originaux ne sont pas des catalyseurs à strictement parler : ce sont les promoteurs de catalyseurs actifs en dimérisation. Nous les avons choisis en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques qui les rendent propres à l'étude physique (stabilité, solubilité,...). Enfin, il faut noter qu'ils peuvent être rapprochés de certains complexes de Wilke, qui sont des catalyseurs actifs en dimérisation en particulier.

PREMIERE PARTIE

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DE COMPLEXES DU NICKEL II CONTENANT L'ION XANTHATE

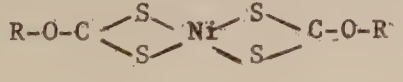
INTRODUCTION :

Du point de vue de la chimie élémentaire, on a pu constater empiriquement que, le plus souvent, les complexes de coordination présentant une symétrie élevée (Oh et Td surtout), possèdent une très grande stabilité thermique, stabilité en solution dans certains solvants organiques, stabilité à l'air, à l'humidité, stabilité en présence de certains agents complexants, etc... En fait, on pourrait dire plus simplement que le complexe est très peu réactif. Notons que certaines théories très élémentaires, permettent de justifier, au moins qualitativement, la relation entre symétrie et stabilité. Ainsi, la théorie du champ cristallin [11], ou la théorie du champ des coordinats, montrent que les symétries Oh et Td, et à un degré moindre D_{4h}, sont énergétiquement favorables.

Au contraire, les complexes présentant une activité catalytique, qui sont très réactifs et généralement peu stables, possèdent très peu d'éléments de symétrie, sinon aucun. En fait, cette remarque s'interprète aisément si on admet que la catalyse a lieu après complexation des réactifs. Pour que cette complexation puisse avoir lieu, il est nécessaire que le complexe initial possède une ou plusieurs positions de coordination vacantes (site), ou bien encore, qu'un ou plusieurs coordinats soient labiles, c'est à dire, que leurs liaisons soient plus faibles que les autres, ce qui, dans les deux cas, doit se traduire par une symétrie réduite.

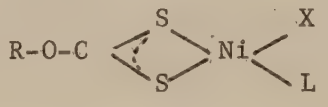
En fait, ces notions de stabilité, de labilité des coordinats etc..., qui sont plus ou moins intuitives à l'expérimentateur, sont difficiles à préciser de façon satisfaisante et encore beaucoup plus à formuler. Dans cette première partie, nous nous proposons de tenter d'établir des relations entre certaines mesures physiques que l'on peut effectuer sur une série de complexes et certaines formes de réactivité de ces complexes, dans l'optique de la catalyse homogène .

C'est dans ce contexte que nous avons entrepris l'étude de dérivés des bis-xanthate de nickel de formule générale,



(1)

dans laquelle R est un radical organique. Ces dérivés sont obtenus en remplaçant un des deux anions coordinés au nickel, par un halogène (X) et un autre coordinat neutre et monodenté (L). Ces nouveaux composés ont pour formule générale :



(2)

Les composés initiaux (1) sont relativement stables et présentent de façon approximative, une symétrie assez élevée (D_{4h} en première approximation). Les composés mixtes du type (2) s'écartent notablement de la symétrie D_{4h} et il est bien évident que cet écart dépendra des trois facteurs :

- R, le radical organique
- X, l'halogène
- L, le coordinat neutre.

De même, on peut attendre des variations de la stabilité et de la réactivité de ces complexes corrélativement aux modifications de ces trois facteurs.

A- SYNTHESE [.]

I - SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART

Les xanthates des métaux de transitions peuvent être obtenus par l'action d'un xanthate de potassium sur un sel du métal (réf [1] pour les xanthates de Ni, Pd, Pt et Co). Par exemple, le bis éthyl xanthate de nickel est obtenu par addition d'une solution d'acétate de nickel dans un mélange eau-alcool méthylique à une solution d'éthyle xanthate de potassium dans l'alcool méthylique. Le xanthate de nickel précipité est séparé par filtration puis séché sous vide. Il est cristallisé en laissant refroidir lentement une solution dans le benzène à ébullition. Ce procédé de cristallisation ne convient pas pour le bis méthyle xanthate de nickel qui se décompose partiellement vers 60° C. Nous l'avons donc fait cristalliser en laissant évaporer lentement une solution de ce complexe dans un mélange éther-dichlorométhane. Enfin, tous les essais de fabrication du bis tertio butyl xanthate de nickel ont échoué.

Les xanthates de potassium sont obtenus par action de CS_2 sur une solution alcoolique de potasse ou sur un alcoolate de potassium, selon les deux schémas :

$$ROH + KOH + CS_2 \rightleftharpoons ROCS_2\,K + H_2\,O \qquad (2)$$

$$ROK + CS_2 \longrightarrow ROCS_2\,K \qquad (3)$$

Nous avons utilisé la réaction (2) pour obtenir les méthyle et isopropyle xanthate de potassium, L'éthyle xanthate de potassium est en vente chez BAKER et le tertio butyl xanthate de potassium doit être préparé selon la réaction (3) .

Les halogénures de nickel complexés par les phosphines, sont longuement décrits dans la littérature ([2] , [3] , [4]). Leur mode de synthèse est généralement assez simple et consiste souvent à ajouter la phosphine en solution à une autre solution contenant l'halogénure de nickel. Le solvant est soit l'alcool éthylique, soit l'alcool n-butylique, soit l'acide acétique glacial.

La triphényl phosphine, la tricyclobexyl phosphine et la triphényl phosphite, sont en vente dans le commerce. Les deux autres phosphines que nous avons utilisées, doivent être préparées au laboratoire. On les obtient par addition des dérivés $PCl(C_6H_5)_2$ et $PCl_2C_6H_5$

[.] Une partie des résultats de ce chapitre a été publiée (réf. [14]).

dans une solution dans l'éther d'iodure de méthyl magnésium. Les phosphines substituées obtenues (respectivement $PCH_3(C_6H_5)_2$ et $P(CH_3)_2C_6H_5$) sont séparées de l'halogénure de magnésium en chauffant vers 300°c sous vide, puis purifiées par distillation sous vide (point d'ébullition $P(CH_3)_2C_6H_5$, 83-84° sous I3,5 mm de Hg, $PCH_3(C_6H_5)_2$, I60° sous I5 mm de Hg : réf. [I2] p. 36 et p. 54)

II - SYNTHESE DES COMPLEXES MIXTES DU NICKEL

L'extension très large de la famille paraissait très facile, mais, dans de nombreux cas, l'obtention du composé pur et cristallisé s'est avérée délicate sinon impossible. Afin de pouvoir analyser le plus grand nombre de composés, nous avons dû envisager trois modes de synthèse, qui sont apparus comme complémentaires (bien que dans certains cas, ils puissent s'appliquer avec succès tous les trois au même composé).

- mode de synthèse n° 1 : action d'un hydracide sur les xanthates de nickel en présence de phosphine substituée.

Le xanthate de nickel est mis en solution dans l'éther diéthylique et on y ajoute la phosphine. On ajoute goutte à goutte, l'hydracide en solution aqueuse dans la solution précédente en agitant vigoureusement. La coloration passe rapidement du brun au rouge vif. On peut écrire la réaction sour la forme :

$$(ROCS_2)_2\ Ni + L + HX \longrightarrow ROCS_2\ NiXL + \text{produits} \quad (3)$$

Les produits de la réaction (3) résultent de la décomposition de l'acide xanthique formé,selon le schéma

$$ROCS_2H \longrightarrow ROH + CS_2$$

Pour obtenir le sel mixte cristallisé, il suffit de laisser évaporer en partie l'éther.

La réaction (3) a lieu dans l'éther diéthylique, dans l'éther di-isopropylique et dans l'éther di-n-butylique. Les réactifs étant en quantité stoechiométrique, le rendement final est voisin de 50 %. Notons que le coordinat L a une importance très grande dans la réaction (3) , puisque nous avons constaté qu'en l'absence de ce coordinat, la réaction analogue de (3) n'a pas lieu même si l'on opère avec un excès d'acide. Les acides que nous avons utilisés sont l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, tandis que l'acide fluorhydrique ne donne pas cette réaction, mais conduit au fluorure de nickel.

Dans le cas où l'on choisit l'éther diéthylique comme

TABLEAU N° I

COMPOSES $ROCS_2$ Ni XL

N°	R	X	L	Solvant de cristallisation	Mode de synthèse n°
I	CH_3	Cl	P $(C_6H_5)_3$	1/2 (CH_2Cl_2)	3
II	"	Br	"		3
III	"	"	"	1/2 $(C_2H_5)_2O$	1
IV	C_2H_5	Cl	"		3
V	"	"	"	1/2 $(C_2H_5)_2O$	1
VI	"	"	P $(cyC_6H_{12})_3$		2
VII	"	Br	P $(C_6H_5)_3$	1/4 $(C_2H_5)_2O$	1
VIII	"	"	"		2,3
IX	"	I	P $(cyC_6H_{12})_3$		2
X	"	"	P $(C_6H_5)_3$		1,2,3
XI	"	"	P $(OC_6H_5)_3$		2
XII	i- C_3H_7	Br	P $(C_6H_5)_3$		3
XIII	"	I	"		3

solvant et l'acide chlorhydrique, on obtient, en plus de la formule théorique I/2 $[(C_2H_5)_2\ O]$ pour L = P $(C_6H_5)_3$ et R = CH_3 ou C_2H_5. Avec l'acide bromhydrique, on obtient, dans les mêmes conditions I/4 $(C_2H_5)_2\ O$ environ. La présence de ce solvant de cristallisation peut être vérifié par RMN (voir paragraphe V).

- Mode de synthèse n° 2 : Mélange des sels de nickel en présence d'un coordinat.

La réaction globale peut s'écrite :

$$(ROCS_2)_2\ Ni + NiX_2 + 2L \longrightarrow 2\ (ROCS_2\ NiXL) \qquad (4)$$

le solvant est l'éther diéthylique.

Si on change la nature de l'halogène X, on constate que la vitesse de la réaction varie dans le sens :

$$\mathcal{N}(I) \gg \mathcal{N}(Br) \gg \mathcal{N}(Cl) \quad (= \infty)$$

Cette remarque permet de supposer que l'étape limitative de la réaction (4) est la complexation de l'halogénure de nickel par le coordinat L, puisque l'on sait que c'est le composé $NiCl_2\ L_2$ qui est le plus difficile à préparer.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons été amenés à envisager la réaction suivante.

- Mode de synthèse n° 3 : Réaction du xanthate de nickel avec un halogénure de nickel complexé. La réaction est très rapide dans tous les cas et peut s'écrire :

$$(ROCS_2)_2\ Ni + NiX_2L_2 \longrightarrow 2\ (ROCS_2\ NiXL) \qquad (5)$$

On peut utiliser un grand nombre de solvants : benzène, chloroforme, dichlorométhane, acétonitrite, sulfure de carbone etc... Les composés obtenus sont recristallisés dans le benzène et le rendement est de 80 à 90 %.

Remarque : Ce dernier mode de synthèse semble extrêment général : il semble s'appliquer avec succès à la préparation de composés analogues dans lesquels l'anion xanthate est remplacé par un anion :

- acétate $CH_3CO_2^-$
- trifluoro acétate $CF_3CO_2^-$
- dithiophosphinate $R_2PS_2^-$

et vraisemblablement bien d'autres.

TABLEAU II

RESULTATS DE L'ANALYSE ELEMENTAIRE

N°		C	H	S	X	Ni	P	O (diff.)
I	Exp	49,96	4,16	12,33	13,41	11,43	6,06	2,65
	Calc	48,7	3,76	12,64	14,02	11,66	6,13	3,16
II	Exp	51,16	3,82	12,34	15,32	11,50	5,83	0
	Calc	47,20	3,54	12,58	15,70	11,60	6,08	3,14
III	Exp	49,29	3,80	11,87	14,89	10,95	5,62	3,58
	Calc	48,45	4,22	11,75	14,68	10,82	5,69	4,4
IV	Exp	52,50	4,75	13,42	7,23	12,41	6,38	3,36
	Calc	53,0	3,78	13,47	7,47	12,41	6,52	3,36
V	Exp	55,18	5,07	13,24	7,46	12,11	6,31	0,63
	Calc	53,70	4,86	12,43	6,90	11,45	6,02	4,77
VI	Exp	50,8	8,02	13,39	7,21	12,32	6,26	3,01
	Calc	49,79	7,66	12,90	7,16	11,90	6,25	3,23
VII	Exp	49,41	3,64	12,27	14,80	11,14	5,88	2,86
	Calc	48,3	4,40	11,98	14,96	11,86	5,80	3,78
VIII	Exp	48,33	3,98	12,13	15,41	11,39	5,77	2,98
	Calc	48,30	3,84	12,27	15,33	11,30	5,94	3,07
IX	Exp			16,29	25,74	12,02	3,17	
	Calc			10,9	21,6	10,05	5,28	
X	Exp	44,03	3,88	11,38	22,48	10,43	5,53	2,27
	Calc	44,30	3,51	11,26	22,35	10,47	5,45	2,46
XI	Exp	40,76	3,27	10,55	20,66	9,79	4,94	10,03
	Calc	40,80	3,24	10,36	20,6	9,56	5,02	10,97
XII	Exp	49,16	4,06	11,86	15,17	11,14	5,66	2,98
	Calc	49,30	4,10	11,95	14,93	10,82	5,28	2,95
XIII	Exp	45,51	3,74	10,86	21,97	10,17	5,23	2,52
	Calc	45,30	3,77	10,98	21,80	10,11	5,32	2,74

Exp : Valeur expérimentale. - Calc : valeur théorique.

Les composés que nous avons pu isoler à l'état cristallin sont notés dans le tableau n° I.

Dans le tableau n° II, nous donnons les résultats de l'analyse élémentaire, effectuée par le laboratoire Alfred BERNHARD (Microanalytisches Labcratorium),comparés aux valeurs théoriques calculées à partir des formules du tableau n°I.

III - STABILITE DES XANTHATES MIXTES

A la température ordinaire, les bis xanthates de nickel se décomposent plus ou moins rapidement à l'état solide, mais ils peuvent être conservés plusieurs semaines sans avoir subi l'altérations importantes. Les composés mixtes se décomposent plus rapidement. En particulier, les dérivés de l'ion méthyle xanthate se décomposent après quelques jours, selon la réaction :

$$CH_3OCS_2\ Ni\ P\varphi_3 \longrightarrow CH_3SNi\ I\ P\varphi_3 + COS \qquad (6)$$

(à rapprocher de la décomposition $C_2H_5OCS_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5SC_2H_5 + COS$ citée dans la référence [I3] p. 295).

Le composé de gauche a pu être identifié par RMN (voir étude physique). L'analyse élémentaire montre que la décomposition est presque totale après quinze jours environs.

	C	H	I	S	Ni	P	Total	O
Exp	44,73	3,50	26,41	6,84	12,31	6,40	100,19	
Th (a)	46,0	3,64	25,70	6,47	11,91	6,27		o
Th (b)	43,25	3,24	22,85	11,55	10,63	5,58		2,88

(a) - valeur théorique pour $CH_3SNi\ IP\varphi_3$

(b) - valeur théorique pour $CH_3OCS_2\ Ni\ IP\varphi_3$

Les xanthates-mixtes sont solubles dans le benzène, le toluène, les cétones, les solvants halogénés, les nitriles, le sulfure de carbone, un peu soluble dans les éthers et très peu solubles dans

les hydrocarbures saturés. Ils se décomposent dans l'eau et les alcools. Dans les autres solvants cités plus haut, la décomposition est assez lente (plusieurs jours). En fait, les solutions de xanthate-mixte de nickel, peuvent être stabilisées par addition de coordinat en excès (5 à 10 %).

B- ETUDE PHYSIQUE

I - DETERMINATION DE LA GEOMETRIE DES COMPLEXES EN SOLUTION

a) - Etude cryométrique

Nous avons mis au point un appareil permettant de travailler sous atmosphère contrôlée (voir schéma en annexe I). Le benzène a été choisi comme solvant pour les composés IV et VII du tableau n° I. On trouve alors des masses molaires qui sont inférieures d'environ IO% aux masses molaires théoriques, alors que l'incertitude expérimentale est de 3 à 4 %. Nous en déduisons que les composés étudiés sont monomères en solution et qu'ils subissent une faible dissociation que l'on peut représenter par la réaction :

$$ROCS_2\ NiXL \rightleftharpoons ROCS_2\ NiX + L \qquad (7)$$

Cette hypothèse est confirmée par la remarque que nous avons faite précédemment, selon laquelle un excès de coordinat L permet de stabiliser la solution de complexe.

b) - Tonométrie :

L'appareil utilisé est un " osmometer VPO Mecrolab 301". Les études réalisées ont porté sur les complexes (IV) (VIII) et (X) de la table n° I), en solution dans l'acétonitrile. Les masses molaires expérimentales trouvées sont encore de 8 à IO % inférieures aux valeurs théoriques, ce qui confirme les résultats précédents obtenus dans le benzène.

c) - Magnétisme :

Tous ces composés sont diamagnétiques. Nous l'avons vérifié par la méthode de Gouy (voir schéma en annexe n° 2). Nous avons aussi contrôlé l'absence de signal en RPE pour les composés (IV), (VIII) et (X), à l'état de poudre ou en solution.

d) - Conclusion :

Partant du fait que ces composés sont monomères en solution, deux stuctures sont possibles : soit une forme tétrahédrique, soit une forme plan-carré (toutes deux approximatives). La structure tétrahédrique conduisant à des complexes paramagnétiques pour un ion d^8 comme le nickel II, il faut exclure cette hypothèse. On doit donc

admettre que l'atome de nickel, se trouve au centre d'un carré plus ou moins déformé, dont les sommets sont les deux atomes de soufre du xanthate l'atome de phosphore de la phosphine et l'halogène. En fait, cette structure (2) n'est pas surprenante puisqu'elle se rapproche de celle (1) du bis éthyl xanthate de nickel qui a été déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal par Franzini [5] (sur la figure 1 nous donnons cette structure ainsi que les distances inter atomiques). Notons aussi que nombre d'halogènures de nickel complexés par les phosphines, présentent également une structure plan carré.

II - IDENTIFICATION DES COMPOSES EN SOLUTION

Les études spectroscopiques qui suivent portent sur les composés (I) à (XIII) qui présentent une stabilité satisfaisante. Mais nous avons dû également utiliser un certain nombre de complexes pour lesquels nous n'avons pu obtenir une analyse élémentaire convenable. Ceci, peut être attribué à une décomposition selon (6) dans certains cas, tandis que dans d'autres cas, la recristallisation lente n'est pas possible à cause de la décomposition selon (7) suivie de la réaction :

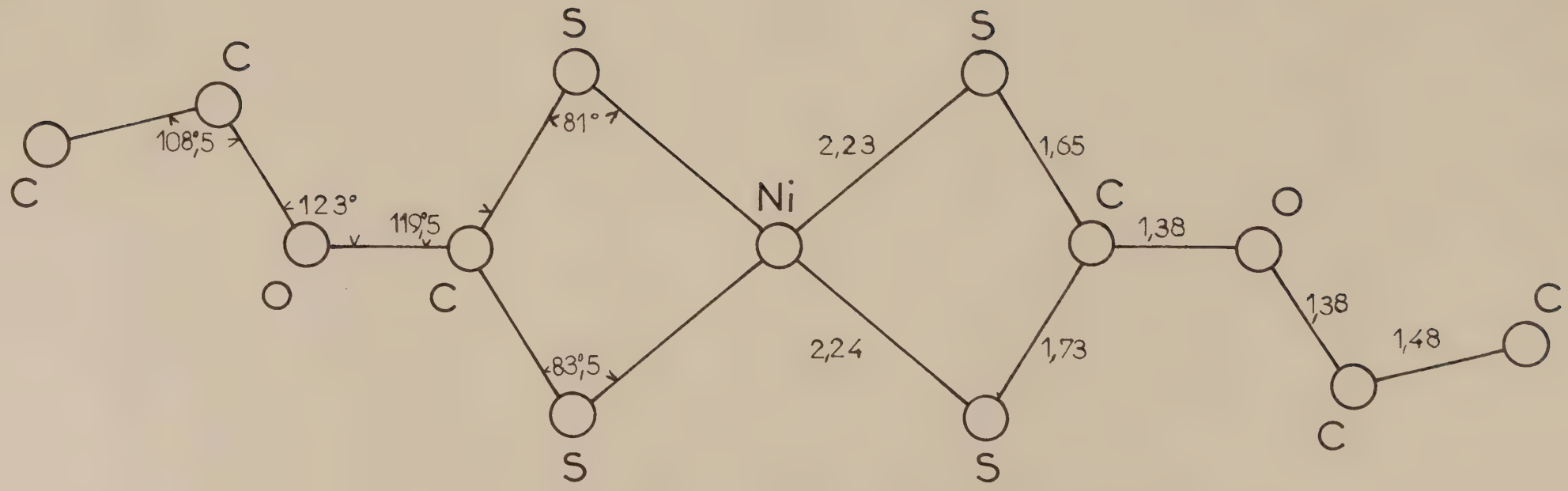
$$2\ (ROCS_2\ NiX) \longrightarrow (ROCS_2)_2\ Ni + \underline{NiX_2} \downarrow \qquad (8)$$

Nous n'avons pas étudié en détail ces diverses réactions, mais nous avons souvent mis en évidence, la présence de l'halogènure de nickel précipité ce qui justifie au moins de façon globale le mécanisme (7) + (8) , puisque le composé $(ROCS_2)_2$ Ni ne fixe pas de phosphine.

Pour éviter ces décompositions, nous avons utilisé des solutions de complexes fraîchement préparées, additionnées, comme nous l'avons déjà signalé, d'un léger excès de phosphine. D'autre part, un certain nombre de fréquences caractéristiques, que nous signalerons au passage, en spectroscopie infra-rouge, ultra-violette et visible et en résonance magnétique nucléaire, permettent de contrôler sûrement la nature des composés préparés, en tenant compte naturellement de légers déplacements selon la nature des substituants. Finalement, la régularité des variations que nous obtenons dans la suite, permet de vérifier la cohérence interne de tous nos résultats, ce qui constitue une justification a posteriori de la validité de nos mesures.

figure n° 1

STRUCTURE X $(C_2H_5OCS_2)_2Ni$



1 Å

III - ETUDE DES COMPLEXES PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

I° - Conditions opératoires :

Tous les spectres utilisés dans ce travail, ont été enregistrés sur le spectrophotomètre Perkin Elmer 427.

Les composés étudiés ont été finement broyés et mis en suspension dans le nujol. Pour couvrir la gamme des longueurs d'onde comprises entre 4000 et 250 cm^{-1}, nous avons utilisé des fenêtres en iodure de césium qui sont transparentes dans cette région. Les spectres destinés à l'identification des produits, ont été enregistrés avec la vitesse "medium". Pour la détermination précise des bandes situées entre 250 et 500 cm^{-1}, nous avons utilisé l'expansion d'échelle 2,5. Nous avons réalisé, dans ce domaine, quelques tests de reproductibilité, au terme desquels nous avons admis une incertitude expérimentale de $\pm$ 1 cm^{-1}, (ce qui correspond à $\pm$ 0,5 mm sur le papier) ; par conséquent, seuls les déplacements de fréquence supérieurs à 2 cm^{-1}, pourront être considérés comme significatifs.

Avant d'aborder l'étude des xanthates mixtes, nous présentons celle des bis xanthates de nickel et des halogènures de nickel complexés par les phosphines qui nous intéressent, à la fois pour compléter les données fournies par la littérature et pour donner la base nécessaire à l'attribution des bandes de vibration.

2° - Xanthates de nickel.

Le bis éthyl xanthate de nickel a été étudié dans les références [6], [7], [8] et [9]. Nous avons donc utilisé ces textes pour attribuer les bandes de vibration IR de ce composé dont le spectre est assez complexe (fig. 2). En particulier, nous avons retenu les deux bandes caractéristiques :

$$\nu\,(C\text{-}O) = 1268\ cm^{-1}$$
$$\nu\,(C\text{-}S) = 1025\ cm^{-1}$$

de l'ion éthyle xanthate. Ces fréquences ne subissent que des déplacements assez faibles et nous ont été utiles pour l'identification de tous nos composés mixtes. En ce qui concerne les vibrations Ni-S, l'étude la plus complète [9] ne mentionne que trois fréquences :

$$\nu_1 = 437\ cm^{-1}$$
$$\nu_2 = 383\ cm^{-1}$$
$$\nu_3 = 351\ cm^{-1}$$

Mais l'étude cristallographique déjà citée du bis éthyl xanthate de nickel, montre que les quatre atomes de soufre et l'atome de nickel,

sont dans un site présentant une symétrie D_{2h}, et ceci, avec une bonne approximation.

Il est alors facile de vérifier que l'application élémentaire de la théorie des groupes (voir par exemple [I5]), permet de prévoir 4 modes de vibration actifs en infra-rouge : deux modes correspondant à la représentation irréductible B_{2u} et deux correspondant à B_{3u} (voir fig. 3). Dès lors, il nous est apparu licite d'attribuer la quatrième fréquence à la bande qui apparaît nettement (voir fig. 4) au dessous de 300 cm $^{-1}$, soit :

$$\nu_4 = 282 \text{ cm}^{-1}$$

Nous avons voulu vérifier que ces bandes sont également présentes dans le bis-méthyl xanthate de nickel. Nous avons alors trouvé les fréquences (voir fig. 5) :

$$\nu_1 = 457 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_2 = 381 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_3 = 357 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(épaulement)}$$
$$\nu_4 = 321 \text{ cm}^{-1}$$

Les bandes ont ici des intensités comparables à celles du composé précédent, mais on observe un placement notable de chacune d'entre elles, vers les fréquences élevées, qui correspond à une liaison Ni-S plus forte dans le cas du méthyl xanthate de nickel que dans l'éthyl xanthate.

Notons toutefois que, dans l'isopropyl xanthate de nickel, l'effet observé n'est pas aussi simple, puisque nous trouvons les fréquences approximatives :

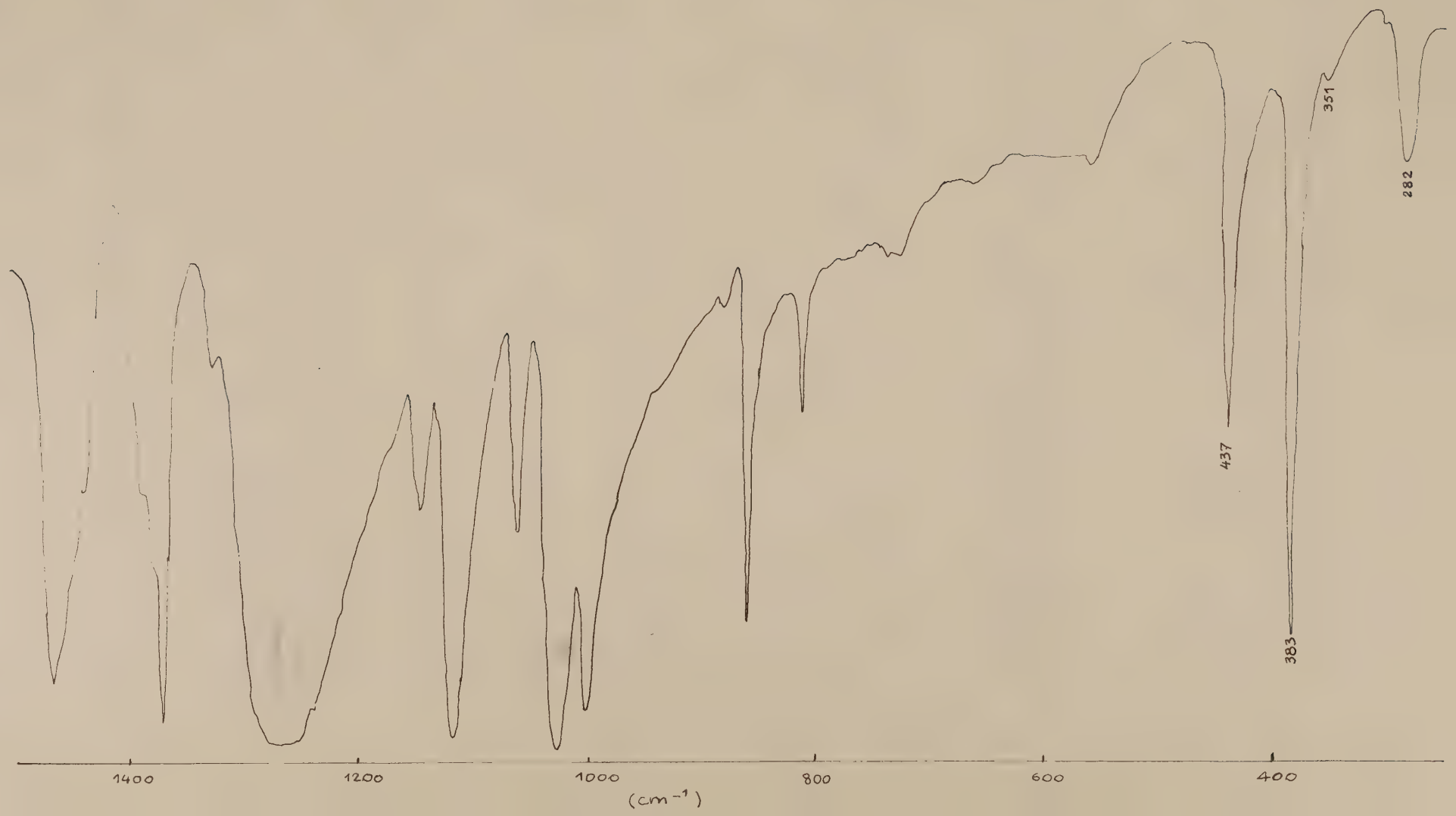
$$\nu_1 = 460 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_2 = 395 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_3 = 370 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_4 = 270 \text{ cm}^{-1}$$

3° - Halogénures de nickel complexés par des phosphines

Un certain nombre d'entre eux ont été étudiés en infrarouge dans la référence [16]. Nous pouvons en retenir que, dans le cas de composés plan carré-trans, la fréquence Ni-P, apparaît entre 335 et 426 cm $^{-1}$, la fréquence Ni-Cl entre 402 et 407 cm $^{-1}$, la fréquence Ni-Br entre 314 et 340 cm $^{-1}$ et la fréquence Ni-I, entre 255 et 280 cm $^{-1}$. Nous avons complété ce travail en faisant les spectres

figure n° 2

Spectre I.R. de $(C_2H_5OCS_2)_2Ni$



des composés $NiX_2\ P\varphi_2\ (CH_3)$ (X = Cl Br I) et nous avons trouvé les fréquences :

X = Cl	ν (Ni-Cl) = 492 cm $^{-1}$	ν (Ni-P) = 354 cm $^{-1}$
X = Br	ν (Ni-Br) = 326 cm $^{-1}$	ν (Ni-P) = 343 cm $^{-1}$
X = I	ν (Ni-I) = ($<$255)	ν (Ni-P) = 342 cm $^{-1}$

4° - Composés mixtes

Les spectres des composés mixtes possèdent les bandes des xanthates de nickel, ainsi que celles des halogénures de nickel complexés correspondants. Toutefois, ces bandes ont subi des déplacements plus ou moins importants qui permettent d'obtenir des renseignements sur la nature des liaisons chimiques intervenant dans nos complexes (voir fig. 6).

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux bandes nickel soufre Si on admet la symétrie Cs dans nos complexes, les bandes Ni-S sont théoriquement au nombre de quatre, comme dans les bis-xanthate de nickel En fait, nous n'avons pas toujours pu mettre en évidence, la quatrième bande ; dans certains cas, nous pensons qu'elle doit se situer en dessous de 250 cm $^{-1}$. Les bandes nickel-halogène apparaissent assez rarement de façon nette dans nos composés, mais à chaque fois que nous avons pu les identifier, c'est par référence aux composés NiX_2L_2 plan carré trans ce qui tend à montrer que, dans la mesure où les deux soufres de l'ion xanthate ne sont pas strictement équivalents on doit admettre également une structure trans pour nos composés, c'est à dire, que l'halogène est à coté de l'atome de soufre le moins acide. Enfin, les vibrations nickel phosphore ne nous apportent que peu de renseignements car leurs fréquences sont très voisines d'un composé à l'autre.

L'ensemble de tous ces résultats est consigné dans le tableau n° III. La figure 7 montre un exemple des spectres que nous avons obtenus dans la région 500 - 250 cm $^{-1}$. On constate alors,

- que la liaison nickel phosphore ne subit à peu près aucune variation d'un composé à l'autre, puisque les fréquences de la vibration Ni-P sont comprises entre 394 et 397 cm $^{-1}$, ce qui représente un écart à peine significatif,
- que les forces de liaisons Ni-S sont décroissantes dans le sens Cl>Br>I dans la série de composés $C_2H_5OCS_2\ Ni\ P\varphi_3\ X$ (X=Cl,Br,I) comme le traduit exactement la variation correspondante des quatre fréquences de vibrations Ni-S. Par contre, le phénomène est moins simple dans la série $C_2H_5OCS_2\ Ni\ BrL$ (avec L= $P\varphi_3$, $P\varphi_2CH_3$, $P\varphi(CH_3)_2$), où les fréquences ν_1, ν_2, ν_3, ν_4 ne varient pas dans le même sens. C'est également le cas si on compare les deux complexes :

  $C_2H_5OCS_2\ Ni\ Br\ P\varphi_3$ et $CH_3OCS_2\ Ni\ Br\ P\varphi_3$
- la fréquence caractéristique de la liaison Ni-X, n'a pu être observée que dans la série $C_2H_5OCS_2\ NiBr\ L$, mais on remarque alors que

TABLE N° III

FREQUENCES I.R. DES VIBRATIONS Ni-S, Ni-P ET Ni-X

DANS $ROCS_2NiLX$ (CM^{-1})

R	L	X	Ni-S				Ni-P	Ni-X
			ν_1	ν_2	ν_3	ν_4		
CH_3	-	-	457	381	357	321		
"	$P(C_6H_5)_3$	Br	440	377	346	301	396	-
C_2H_5	-	-	437	383	351	282		
"	$P(C_6H_5)_3$	Cl	441	386	342	302	394	-
"	"	Br	440	377	340	307	396	333
"	"	I	436	364	330	-	396	-
"	$PCH_3(C_6H_5)_2$	Br	439	378	351	-	397	324
"	$P(CH_3)_2C_6H_5$	"	424	381	345	281	398	316

figure n°3

Vibrations Ni-S (symétrie D_{2d})

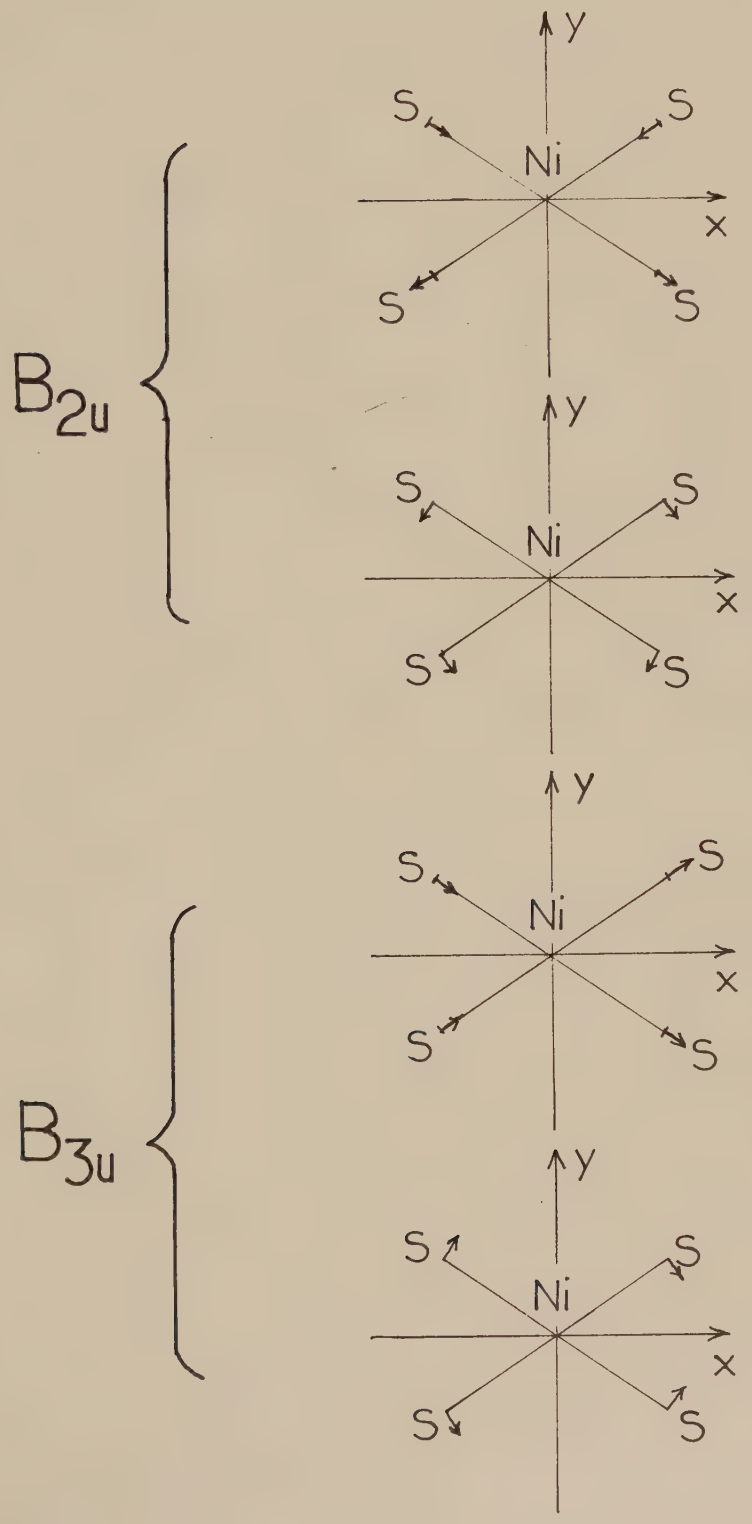


figure n°4

Spectre I.R. de $(C_2H_5OCS_2)_2Ni$

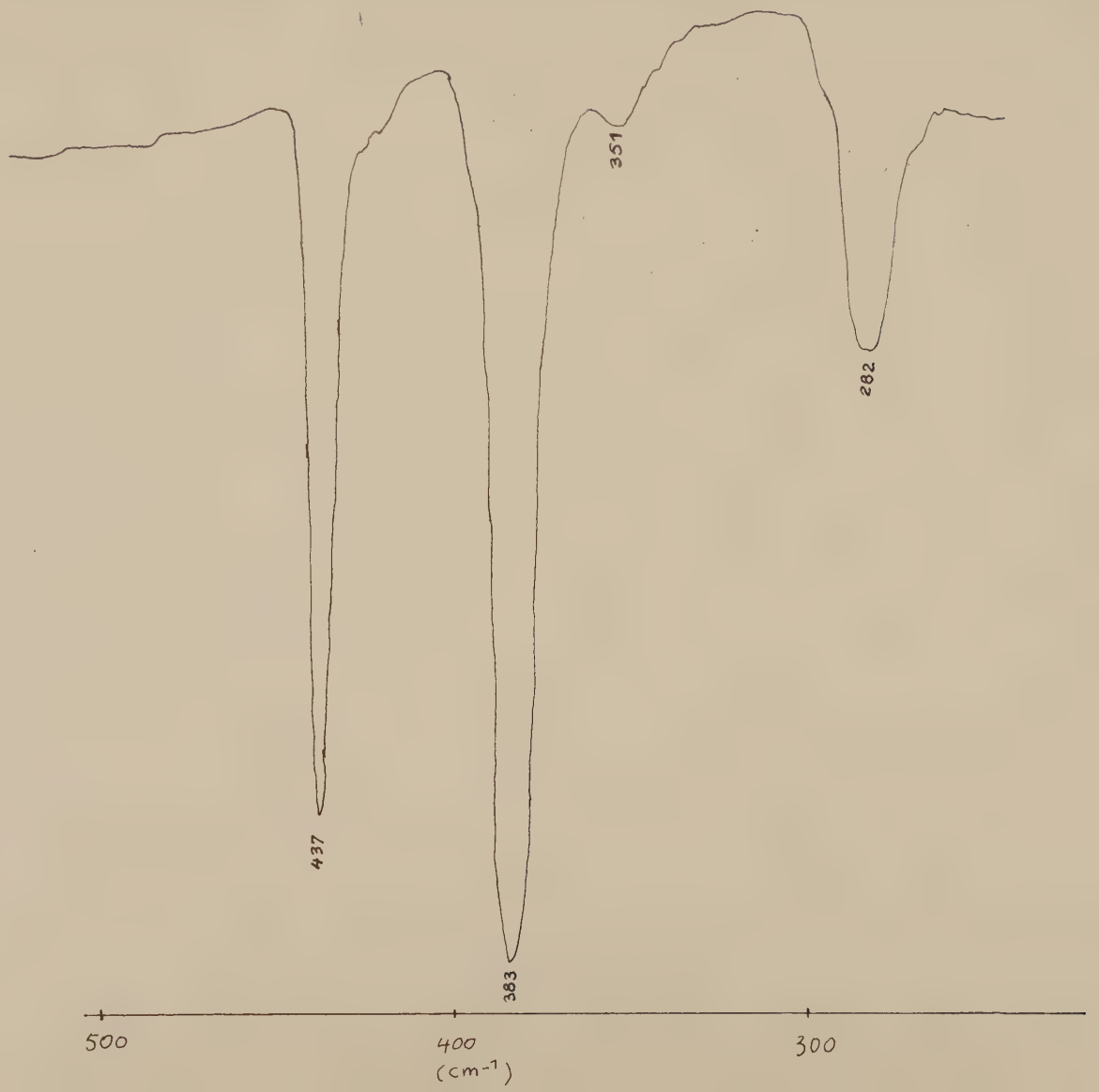


figure n°5

Spectre I.R. de $(CH_3OCS_2)_2Ni$

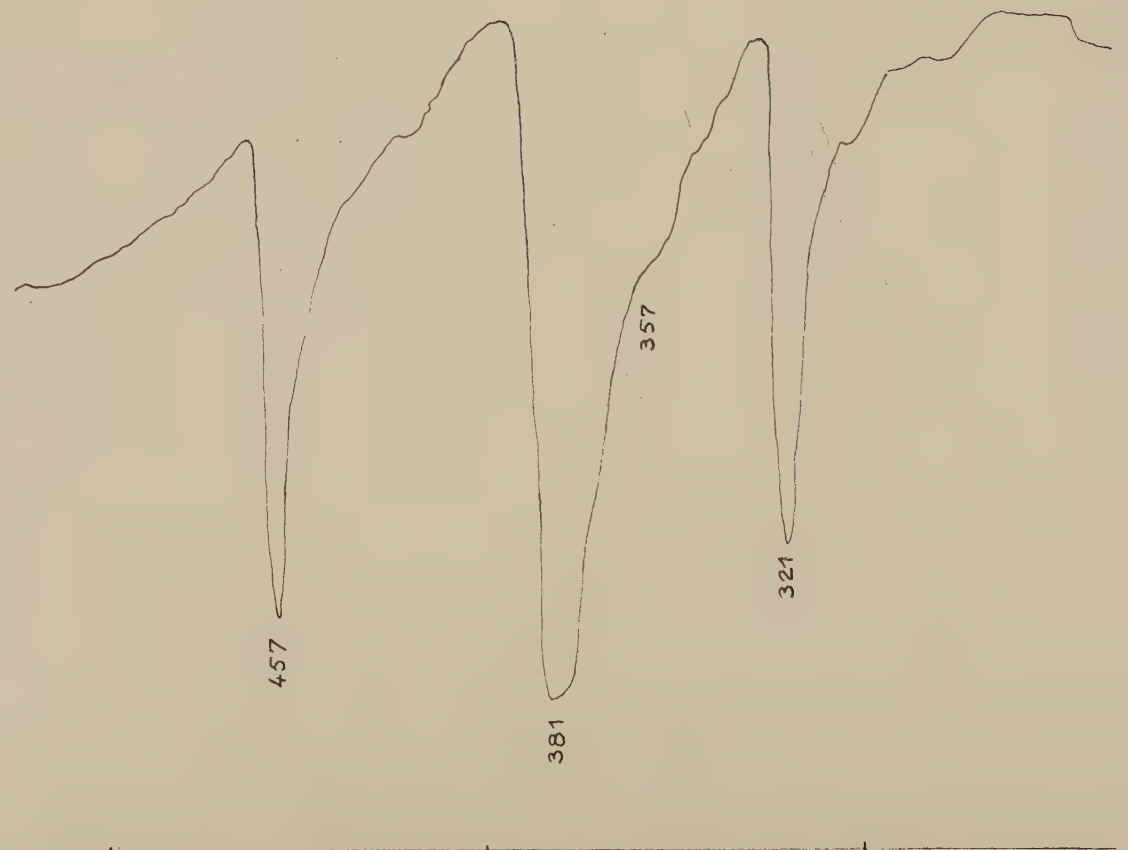


figure n°6

Spectre I.R. $C_2H_5OCS_2NiBrP(C_6H_5)_3$

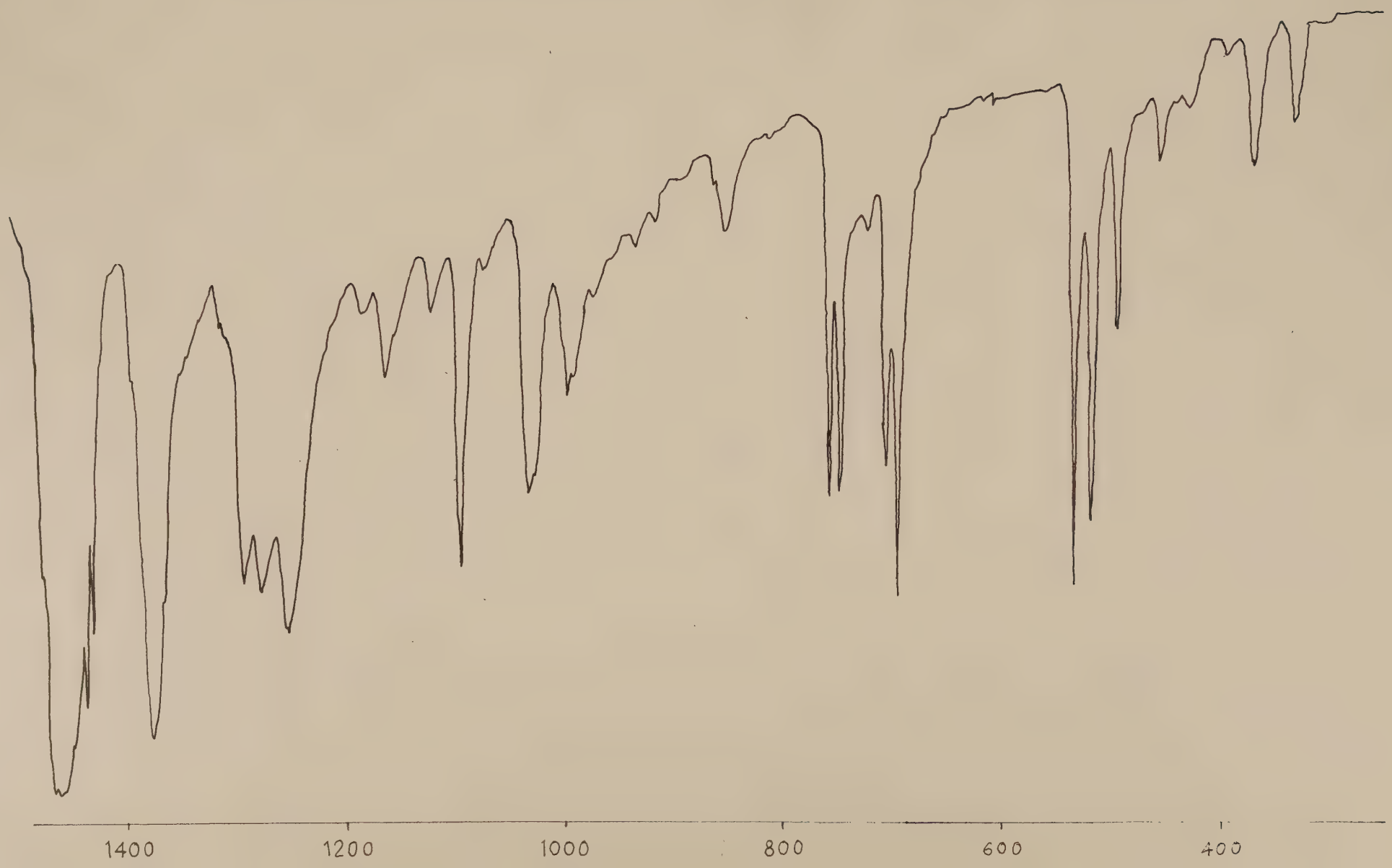
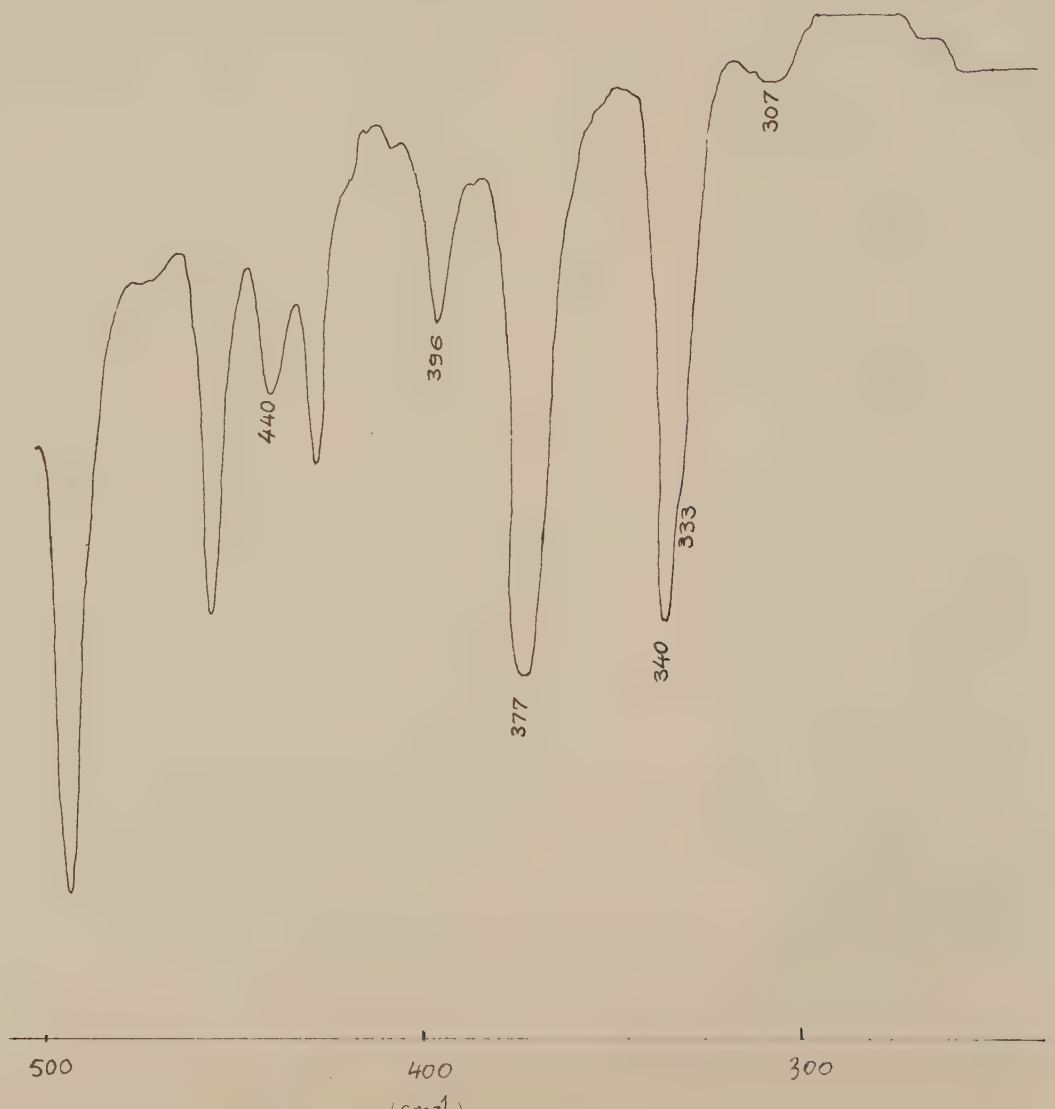


figure n°7

Détail du Spectre I.R. de $C_2H_5OCS_2NiBrP(C_6H_5)_3$



que la force de la liaison Ni-Br, varie dans le sens :

$$P\varphi_3 \succ PCH_3\,\varphi_2 \succ P(CH_3)_2\,\varphi$$

Cette dernière remarque permet de concevoir la complexité du problème ; nous venons de voir que, lorsqu'on change la phosphine, la liaison Ni-P est pratiquement inchangée, tandis que la liaison Ni-Br change notablement. Ceci permet aussi de voir la raison pour laquelle, dans les mêmes conditions, les liaisons Ni-S ne varient pas de façon simple.

5° - Conclusion de l'étude infra-rouge

Dans ce paragraphe, nous avons dégagé un certain nombre de points importants concernant la chimie structurale de nos composés. Nous avons pu attribuer à nos composés, une structure plan-carré trans ce qui complète les résultats du paragraphe I. Par ailleurs, nous avons obtenu un certain nombre de renseignements sur les liaisons de coordination dans nos complexes. En premier lieu, nous avons constaté une délocalisation électronique importante dans ces composés, où la modification d'un des paramètres se répercute de façon notable sur les autres, exception faite de la liaison Ni-P qui semble remarquablement constante.

IV - SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLETTE ET VISIBLE

I° - Rappel de la théorie des transitions électroniques appliquée aux complexes des éléments de transition.

Si on applique aux électrons d'une molécule, la théorie des perturbations dépendant du temps [17] p. 12 et si cette perturbation est une onde électromagnétique, on est conduit aux lois des transitions électroniques [18] p. 12. Ces lois peuvent se résumer très brièvement de la façon suivante :

soit respectivement : Ψ_0, E_0, Ψ_1, E_1, , Ψ_k, E_k

les fonctions d'onde et l'énergie correspondante des électrons de la molécule dans son état fondamental et dans ses états exités. Une transition $0 \rightarrow k$, peut avoir lieu entre les états 0 et k, sous l'influence d'une radiation de longueur d'onde :

$$\nu_{k0} = 1/h \ (E_k - E_0)$$

et la constante de force correspondante à la valeur :

$$f_{k0} = 1{,}085 \ 10^{-5} \ \nu_{k0} \ M^2_{k0} \qquad (9)$$

où
$$M^2_{k0} = (M^x_{k0})^2 + (M^y_{k0})^2 + (M^z_{k0})^2 \qquad (10)$$

avec
$$M^x_{k0} = \int \Psi_k \times \Psi_0 \ ; \ M^y_{k0} = \ldots\ldots$$

On peut montrer alors que, dans le contexte de la théorie des orbitales moléculaires, ces transitions peuvent être décrites comme des sauts d'une orbitale molécule Ψ_i, occupée vers une orbitale moléculaire ψ_j, non occupée ou incomplètement occupée. Dans un complexe, une orbitale moléculaire peut s'écrire :

$$\Psi_i = {}^i\phi^i_M + \sum_\mu \beta^i_{L\mu} \ \theta^i_{L\mu}$$

où
$^i\phi^i_M$ est une orbitale atomique du métal (orbitale d pour la première et la deuxième série de transition).

$\theta^i_{L\mu}$ une orbitale moléculaire du coordinat L.

Dès lors, on peut classer en trois catégories, les transitions observées :

a) - Transitions d-d

α_i et α_j, sont voisins de 1, au contraire, les β correspondants

sont faibles. Dans ces conditions, une théorie plus simple comme celle du champ des coordinats, peut être appliquée au système constitué par les électrons d dont on suppose l'énergie perturbée par un champ électrostatique ([11]et [19]). La théorie des groupes permet de simplifier encore le problème et dans les cas simples, des diagrammes d'énergie peuvent être tracés. Ces diagrammes constituent souvent une bonne approximation pour les complexes réels. Nous verrons dans la suite que nous avons pu utiliser les diagrammes correspondant à la symétrie D_{4h}, qui n'est que très approximative dans nos complexes.

b) - Transferts de charge

Ces transitions sont ainsi appelées car on peut les imaginer comme la migration d'un électron du métal($\alpha^i \neq 1$ et $\beta^i_{L\mu} \neq 0$), vers un ou plusieurs coordinats ($\alpha^j \neq 0$ et $\beta^j_{L\mu} \neq 1$) et on la note : $M \longrightarrow L$; ou d'un coordinat vers le métal $L \longrightarrow M$.

c) - Transitions électroniques des coordinats

Elles peuvent être caractérisées par α^i et α^j faibles

$\beta^i_{L\mu}$ et $\beta^j_{L\mu}$, voisins de 1,

et elles sont notées $L \longrightarrow L^*$

2°- Principe de l'attribution des transitions électroniques

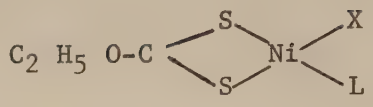
On peut généralement éliminer les transitions $L \longrightarrow L^*$ si on connaît le spectre du coordinat libre, car elles ne subissent que des déplacements relativement faibles en fréquence et en intensité. Pour les transitions d-d, on peut souvent les repérer en tenant compte du fait que les coefficients d'extinction molaires correspondants, sont assez faibles, (de l'ordre de 10 ou 100), tandis qu'ils sont importants dans les transitions de transfert de charge (de l'ordre de 10 000). Pour vérifier l'appartenance au groupe d-d on peut comparer les fréquences à celles obtenues avec un diagramme théorique et en cas en cas d'accord satisfaisant, préciser la symétrie des orbitales impliquées. Enfin, notons que la confrontation avec des spectres de la littérature sur des composés de type $M(L)_n$, permet de préciser la nature exacte des bandes de transfert de charge.

3° - Technique opératoire

Nous avons utilisé le spectrophotomètre Perkin Elmer 402 pour la région 190 - 850 nm et le Beckman DK 2 A, ainsi que le Carry 14, pour la région 800 - 2500 nm. La dernière région permettant d'ailleurs de faire le raccord avec les mesures d'infra-rouge. Les mesures que nous avons effectuées ont porté sur des solutions dans les solvants suivants : heptane et cyclohexane pour la zone U.V, éther diéthylique à partir de 210 nm, chloroforme, acétonitrile et dichlorométhane, à partir de 250 nm, sulfure de carbone pour le proche infra-rouge. Nous avons fait des mesures comparatives avec les divers solvants cités dans les régions communes.

TABLE N° IV

SPECTRES UV - VISIBLES DE



$(C_2H_5OCS_2)_2Ni$		X = Cl L = $P(C_6H_5)_3$		X = Br L = $P(C_6H_5)_3$		X = I L = $P(C_6H_5)_3$		X = I L = $P(OC_6H_5)_3$		
CM^{-1}		CM^{-1}		CM^{-1}		CM^{-1}		CM^{-1}		
		51000	14800	50000	48000	49500	53000	50100	48500	X → Ni
46750	29200	47600	9000	47600	35000					A → Ni
45000	17000	42900	23000	44600	29000	44600	26400	44700	6000	A → Ni
39800	10000	39700	17500	39000	16000	40200	26700	40100	20000	A → Ni
		35700	11000	37000	12300	37500	18000			L → L *
31700	23000	32000	12000	32100	11000	31900	11500	31800	17000	A → Ni
28700	4000	28000	3000			28700	3500	29100	4000	A → Ni
25500	1400	26400	1100	26200	1700			25600	1000	A → A *
24100	2400	24200	1100	24200	1180	24100	1200	24100	1700	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
21100	1350	20700	393	20800	535	21000	540	21000	920	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$
15600	62	19400	337	18900	370	18200	258	15860	60	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$

figure n°8

SPECTRE U.V. vis. à basse température

$C_2H_5OCS_2NiClP(C_6H_5)_3$

solvant : CH_2Cl_2

concentration : 0,001 mole/l

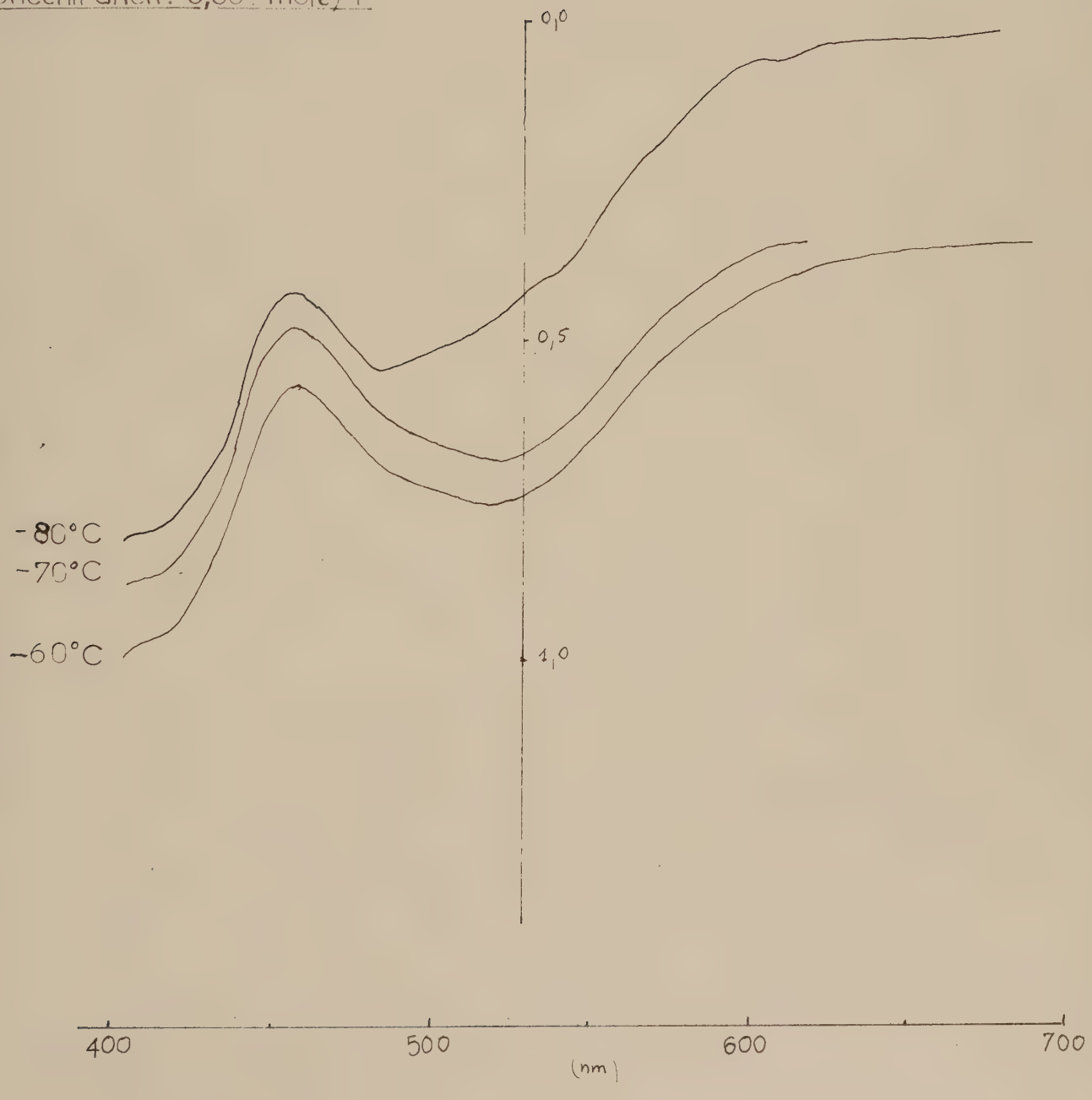


figure n° 9

Spectre UV visible de $C_2H_5OCS_2NiClP(C_6H_5)_3$

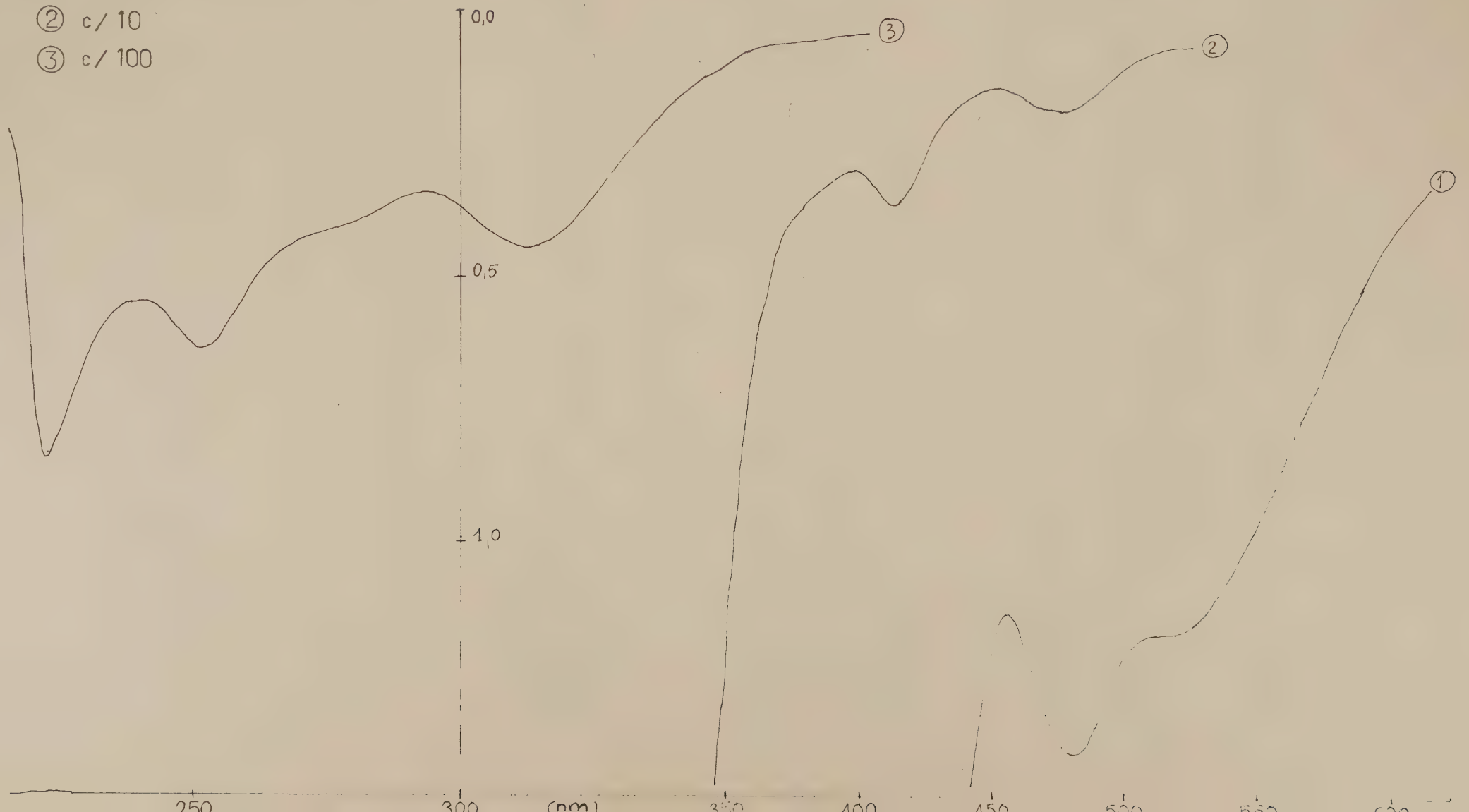
solvant: acétonitrile

cuves de 1 cm

① concentration c = 1,698 g/l

② c / 10

③ c / 100



Les résultats de ces études (que nous ne donnons pas ici), ont permis le classement dans l'ordre :

heptane - cyclohexane - chloroforme - acétonitrile - éther,

si on veut obtenir des variations régulières des fréquences d'absorption Ce classement correspond à celui des pouvoirs complexants croissants pour la série envisagée. Ce dernier résultat montre que les composés en solution sont plus ou moins complexés par le solvant.

Finalement, nous avons choisi pour les mesures comparatives :

l'heptane pour la région 190 - 230 nm

l'acétonitrile pour la région 230 - 850 nm

et le sulfure de carbone pour la région 800 - 2500 nm.

Les cellules que nous avons utilisées, sont en quartz QS et mesurent 5 cm, 1 cm et 1 mm d'épaisseur. Les spectres ont été enregistrés en mesure différentielle et, pour l'appareil Perkin Elmer qui n'est pas automatique, nous avons maintenu l'absorption à une valeur inférieure à 75 %. Enfin, nous avons réalisé une cellule permettant de travailler sur des solutions à basse température (voir schéma de l'appareil en annexe n° 3), mais les spectres que nous avons obtenus (fig. 8) ne fournissent pas une meilleure résolution des bandes de transition dans le cas des xanthates mixtes.

4° - Spectres des xanthates et des xanthates mixtes dans la région 190 - 850 nm (voir figure n° 9)

Le spectre U.V, visible du bis éthyl xanthate de nickel, a déjà été publié [20], mais aucun assignement n'a été proposé, hormis la première bande à 15 600 cm^{-1}. Nous allons dans un premier temps, proposer une attribution générale des bandes de transitions consignées dans la table n° IV et portant sur les complexes $(C_2H_5OCS_2)_2Ni$ et $C_2H_5OCS_2$ Ni XL.

a) - Transitions "intra-coordinat"

Celle correspondant à l'ion xanthate est connue pour le xanthate de potassium, on a ([21] p. 33)

$$\nu (n \rightarrow \pi^*) = 25\ 600\ cm^{-1}$$

Cette transition apparaît à :

25 500 cm^{-1} pour Ni (exan)$_2$

26 400 cm^{-1} avec X = Cl

26 200 cm^{-1} avec X = Br

} et L = P $(C_6H_5)_3$

28 800 cm^{-1} avec X = I et L = P $(OC_6H_5)_3$

La triphényl phosphine à l'état libre, possède une bande à 38 500 cm^{-1} (ε = 11 500) réf. n° 22 ; on la retrouve à :

35 700 cm^{-1} (ε = 11 000), X = Cl

37 000 cm^{-1} (ε = 12 300), X = Br

b) - Transitions d-d

Elles doivent être au nombre de trois dans un complexe à symétrie D_{4h} parfaite, (voir figure n° 10, tirée de la référence [10] p. 252.) Ces trois transitions d-d, peuvent être attribuées aux bandes de fréquences :

15 600 cm^{-1} (ε = 62)

21 100 cm^{-1} (ε = 1350)

24 100 cm^{-1} (ε = 2400)

En fait, pour les deux premières, les coefficients d'extinction molaire semblent trop grands pour correspondre à des transitions d-d. Néanmoins, si on compare ces valeurs à celles que l'on peut obtenir à partir d'un diagramme tel que celui de la référence [23], (voir figure n° 11) [.] et si on utilise la fréquence la plus élevée pour calibrer, on obtient pour les deux autres, les valeurs suivantes :

20 200 cm^{-1}

et 16 600 cm^{-1}

On voit que l'accord est satisfaisant, compte tenu de l'écart entre la symétrie réelle et la symétrie D_{4h} théorique. Toutefois, ces transitions n'ont pas un caractère d-d pur, on peut dire qu'elles sont intermédiaires entre la transition d-d et la transition de transfert de charge.

Nous admettrons un assignement analogue pour les composés mixtes. On constate que l'accord avec le diagramme théorique est moins bon, mais il reste acceptable, vu que cette fois, la symétrie D_{4h} , n'est qu'une approximation assez grossière, bien que nous n'assistions pas à une séparation des niveaux d xz et d yz. Notons à ce propos, que les coefficients d'extinction molaire pour la troisième transition, sont régulièrement, environ, le double de ceux de la deuxième transition, ce qui confirme le fait que les orbitales d yz et d yz, ont la plus basse énergie.

[.] Le diagramme d'orbitales moléculaires de la figure 11, correspond au diagramme de la figure 10, du point de vue du choix des axes de coordonnées Ox et Oy. Ce choix est tel, que les atomes donneurs des coordinats, sont sur les bissectrices des axes Ox et Oy (et non sur ces axes, comme cela est le cas dans la référence [23]).

figure n°10

Schéma simplifié d'orbitales moléculaires (D_{4h})

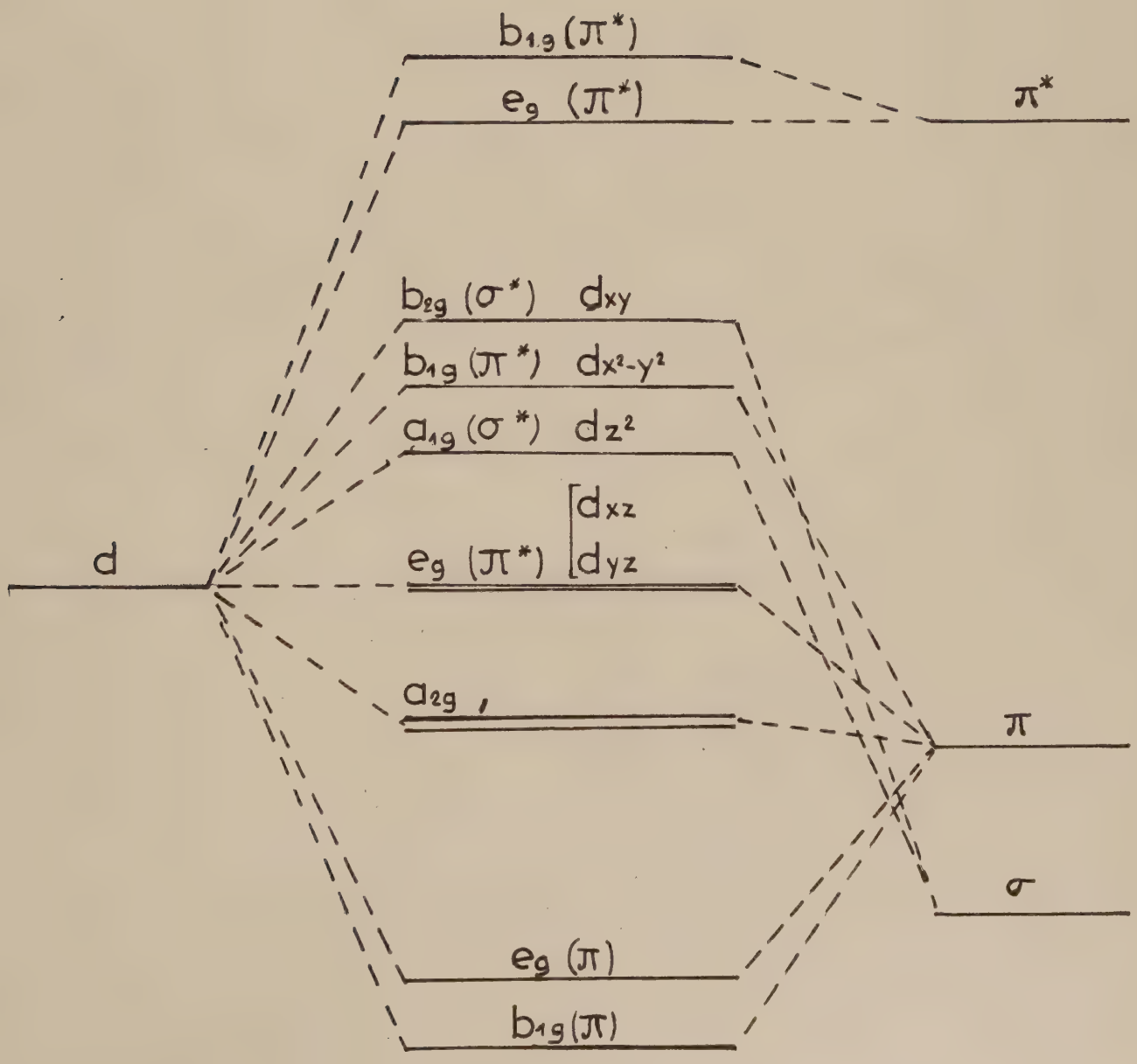


figure n°11

Diagramme de champ cristallin (symétrie D_{4h})

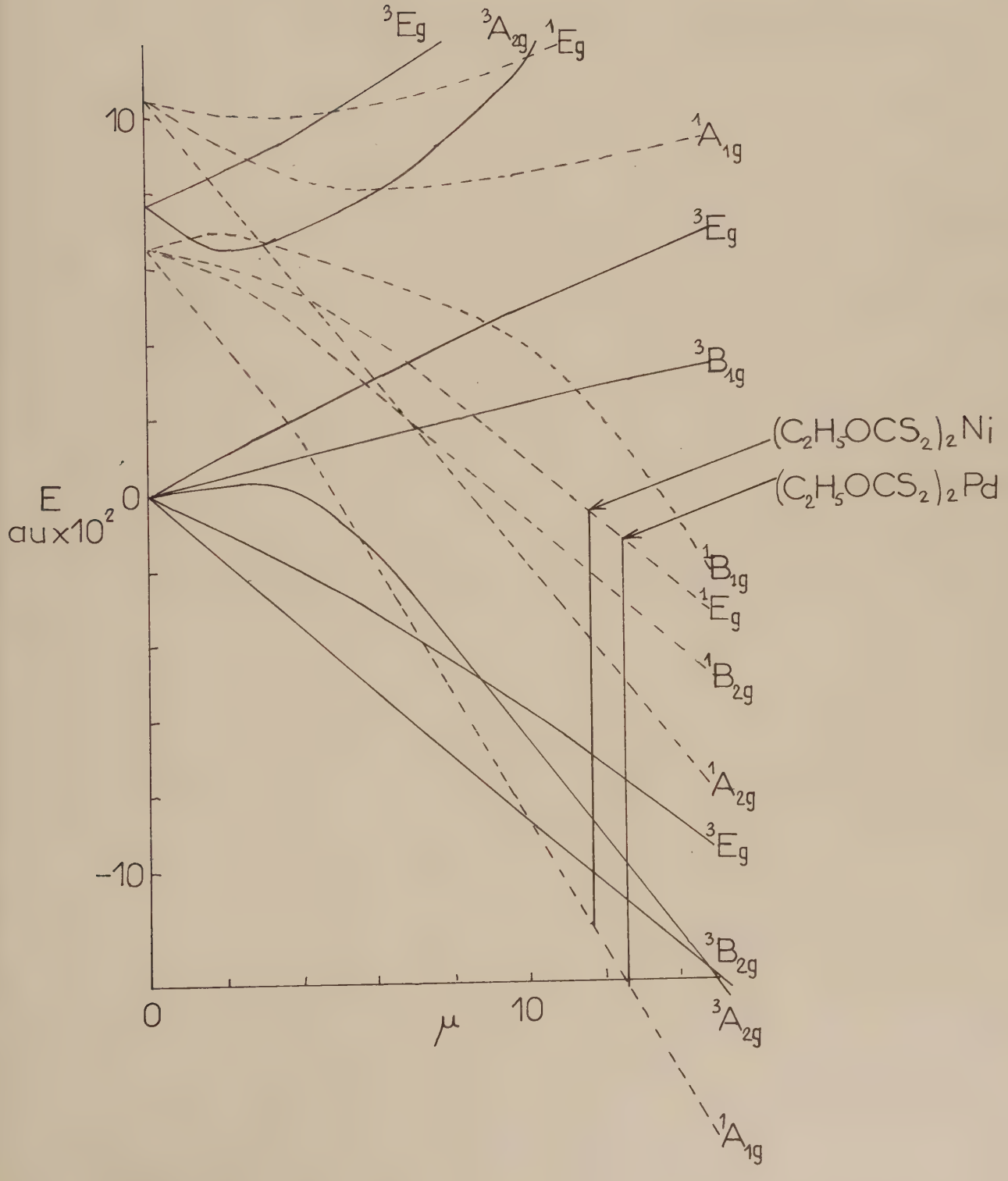
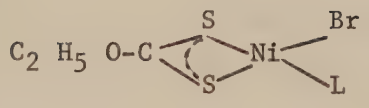


TABLEAU N° V

SPECTRES UV-VISIBLES DE

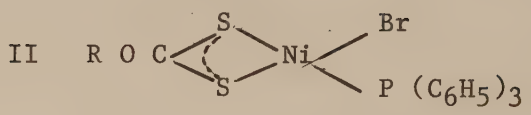


$P\varphi_3$		$P\varphi_2$ Me		$P\varphi$ Me_2			
CM^{-1}	ε	CM^{-1}	ε	CM^{-1}	ε		
24200	1180	24500	850	24500	800	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}$
20800	535	20600	400	20600	370	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$	$d_{z2} \longrightarrow d_{xy}$
18900	370	19200	460	19500	400	$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	$d_{x2-y2} \longrightarrow d_{xy}$

TABLEAU N° VI

SPECTRES UV - VISIBLES DE

I $(R\ O\ C\ S_2)_2\ Ni$

II 

R = CH_3		R = C_2H_5		R = iC_3H_7			
CM^{-1}	ε	CM^{-1}	ε	CM^{-1}	ε		
24000	2360	24100	2400	24200	2800	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}$
20900	1190	21100	1350	21100	1500	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$	$d_{z2} \rightarrow d_{xy}$
15600	47	15600	62	15700	80	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	$d_{x2-y2} \rightarrow d_{xy}$
24600	930	24200	1180	24200	1300	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	$d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{xy}$
21200	470	20800	535	20800	430	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$	$d_{z2} \rightarrow d_{xy}$
19400	250	18900	370	18850	380	$^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	$d_{x2-y2} \rightarrow d_{xy}$

On remarque également que, dans les composés mixtes, la présence de la phosphine augmente considérablement le premier coefficient d'extinction molaire, ce que l'on peut attribuer qualitativement à la polarisabilité des phosphines. Nous pouvons donc admettre l'ordre énergétique suivant, pour les orbitales d du nickel :

$$d\,xy > d\,x^2 - y^2 > dz^2 > d\,xz > d\,yz$$

ce qui conduit aux transitions électroniques :

$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$$
$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2g}$$
$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^1Eg$$

c) - Transferts de charge

Ce sont les bandes qui n'ont pas encore été aassignées. La seule qui ne soit pas présente dans le bis-éthyle xanthate de nickel est la bande à 50 000 cm $^{-1}$ environ, on peut l'attribuer , soit au transfert :

$$X \longrightarrow Ni$$

soit au transfert :

$$L \longrightarrow Ni$$

Nous l'avons attribuée à la première catégorie, car elle dépend nettement de l'halogène et relativement peu du coordinat. Pour finir, nous pensons que les autres transitions de transfert de charge, sont vraisemblablement du type ($C_2H_5\ OCS_2^-$) $\longrightarrow$ Ni.

d) - Conclusions énergétiques

Dans le cadre des théories très approximatives que nous avons invoquées il est un peu hasardeux de vouloir tirer des conclusions précises. En fait, nous ne pouvons considérer ces conclusions que comme des indications qui ne prennent leur valeur que si elles sont confirmées par les autres études. C'est ainsi que notre étude suggère l'ordre des stabilités suivant :

$$C_2H_5\ OCS_2 > Cl^-\ P\varphi_3 > Br^-\ P\varphi_3 > I^-\ P\varphi_3 \quad (R = C_2H_5)$$

d'après le tableau n° IV. L'influence de la phosphine, se traduit (tableau V) par l'ordre :

$$P\varphi\ (CH_3)_2 > P\varphi_2\ CH_3 > P\varphi_3 \qquad (R = C_2H_5,\ X = Br)$$

Enfin le tableau n° VI indique que, d'une part, les bis-xanthates de nickel ont a peu près la même stabilité, tandis que leur influence est plus nette pour les mixtes où le radical R conduit au classement :

$$CH_3 > C_2H_5 \geqslant i\text{-}\ C_3H_7 \qquad (L = P\varphi_3,\ X = Br)$$

TABLE N° VII

SPECTRES DANS LE PROCHE I.R.(CM $^{-1}$)

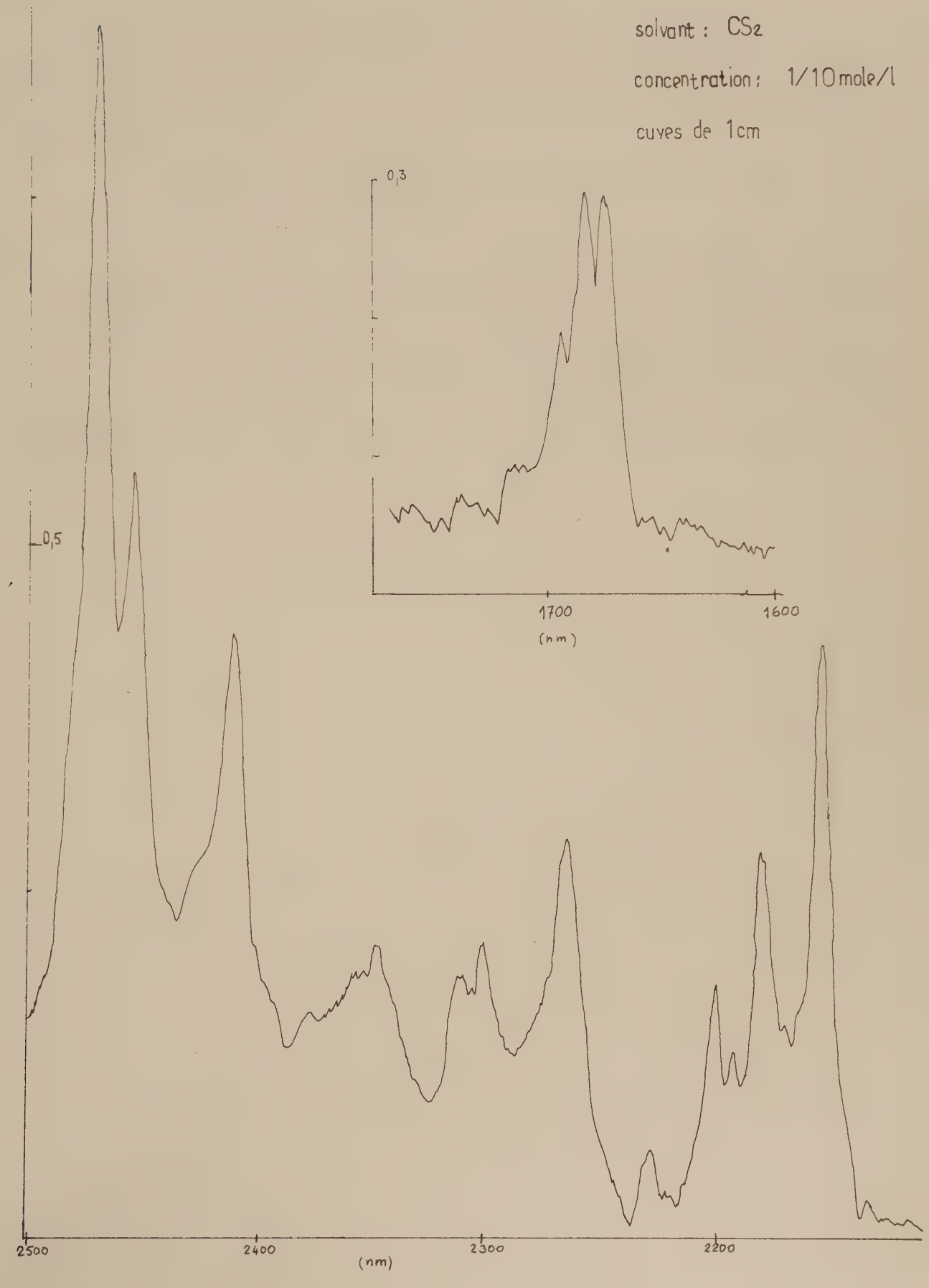
I-$(C_2H_5\ OCS_2)_2Ni$ II-$(C_2H_5\ OCS_2)\ Zn$ III-$(C_2H_5OCS_2NiClP\ (C_6H_5)$

IV- $C_2H_5OCS_2NiBrP\ (C_6H_5)_3$ V - $C_2H_5OCS_2NiI\ P\ (C_6H_5)_3$

I	II	III	IV	V
4020	4010	4040	4060	4050
4090	4080		4090	4070
4150	4150	4150	4150	4150
		4180		
4250	4250	4250	4255	4250
			4320	
4350	4360	4350	4350	4345
4430	4430	4430	4420	4420
		4480	4480	
		4530	4540	4540
		4555	4560	
		4580	4580	4585
		4655	4655	4650
4730	4730			
5820	5820			
		5920	5900	5915
		5955	5940	5950
5980	5980	5980	5970	
	6000			6160
11100		11400	11360	9890

figure n°12

Spectre de $C_2H_5OCS_2NiBrP(C_6H_5)_3$



On retrouve ici, le caractère polarisable de la phosphine qui doit être invoqué pour expliquer des variations plus importantes dans le cas des mixtes.

Tous ces résultats sont en excellent accord avec l'étude infra-rouge précédente. Il faut toutefois bien remarquer que ces deux études nous ont permis essentiellement de caractériser les liaisons de coordination. En particulier, on ne prend pas ici en compte, la possibilité d'une décomposition d'un coordinat, (selon la réaction ⑥ pour l'ion méthyle xanthate par exemple).

4° - Spectres dans le proche infra-rouge du xanthate et des xanthates mixtes (800-250 nm)

La plupart des bandes que nous rencontrons dans cette région, (tableau n° VII), appartiennent aussi bien au xanthate de zinc, qu'au xanthate de nickel ou aux xanthates mixtes. Ces bandes sont peu intenses et assez fines (voir figure n° 12) : ce sont donc des transitions de type vibratoire. La seule bande qui échappe à cette classification, est celle qui apparaît à 11 100 cm^{-1} pour le bis-xanthate de nickel et pour les mixtes à 11 400 cm^{-1} (X = Cl), 11 360 cm^{-1} (X = Br), 9890 cm^{-1} (X = I) : cette bande est d'intensité assez faible mais assez large, ($\varepsilon < 10$). On peut l'attribuer à la transition (interdite de spin) :

$$^1A_{1g} \longrightarrow {}^3E_g$$

qui est théoriquement prévue à 8500 cm^{-1} à partir du diagramme.

V - RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

1° - Mode opératoire et déplacements chimiques caractéristiques

Les spectres ont été enregistrés sur Varian A60 en prenant des solutions de nos composés dans l'acétone d_6 pour l'identification, et dans le benzène pour les mesures comparatives.

Nous avons trouvé les déplacements chimiques suivants :

$(C_2H_5OCS_2)_2$ Ni	$\tau(CH_2)$	= 5,24 ppm
	$\tau(CH_3)$	= 8,66 ppm
$(CH_3OCS_2)_2$ Ni	$\tau(CH_3)$	= 5,83 ppm
P $(C_6H_5)_3$	τ	= 2,2 ppm
P CH_3 $(C_6H_5)_2$	$\tau(CH_3)$	= 8,3 ppm
	$\tau(C_6H_5)$	= 2,73 ppm
P $(CH_3)_2$ C_6H_5	$\tau(CH_3)$	= 8,75 ppm
$(CH_3\ CH_2)_2$ O	$\tau(CH_2)$	= 6,64 ppm (réf.24 P.118)
	$\tau(CH_3)$	= 8,84 ppm

Sur la figure n° I3, nous pouvons reconnaître l'ion éthyle xanthate et l'éther diéthylique (le quintuplet à τ= 7,83, provient de CHD_2 C=O CD_3 contenu dans $(CD_3)_2$ C = O).

2° - Influence de l'halogène sur l'ion xanthate

Pour étudier cette influence, nous nous sommes intéressés aux deux séries :

CH_3OCS_2 Ni $XP(C_6H_5)_3$

et CH_3OCS_2 Ni $XP(C_6H_5)_2$ CH_3

(tableau n° VIII a). Nous avons mesuré les déplacements chimiques des protons du méthyle xanthate en prenant comme référence, le bis-méthyle-xanthate de nickel, (voir figure n° 14). Les tests de reproductibilité nous ont montré que, pour des déplacements assez faibles, on peut donner comme incertitude expérimentale : ± 0,1 cps. Les résultats que nous avons obtenus sont donc significatifs ; ils traduisent alors une diminution de l'effet d'écran dans le sens :

$$I > Br > Cl$$

ce qui montre une diminution correspondante de la densité électronique au voisinage des protons (en admettant, comme dans la référence [25] p.176,

figure n°13

Spectre RMN de $C_2H_5OCS_2NiBrP(C_6H_5)_3, ½éther$

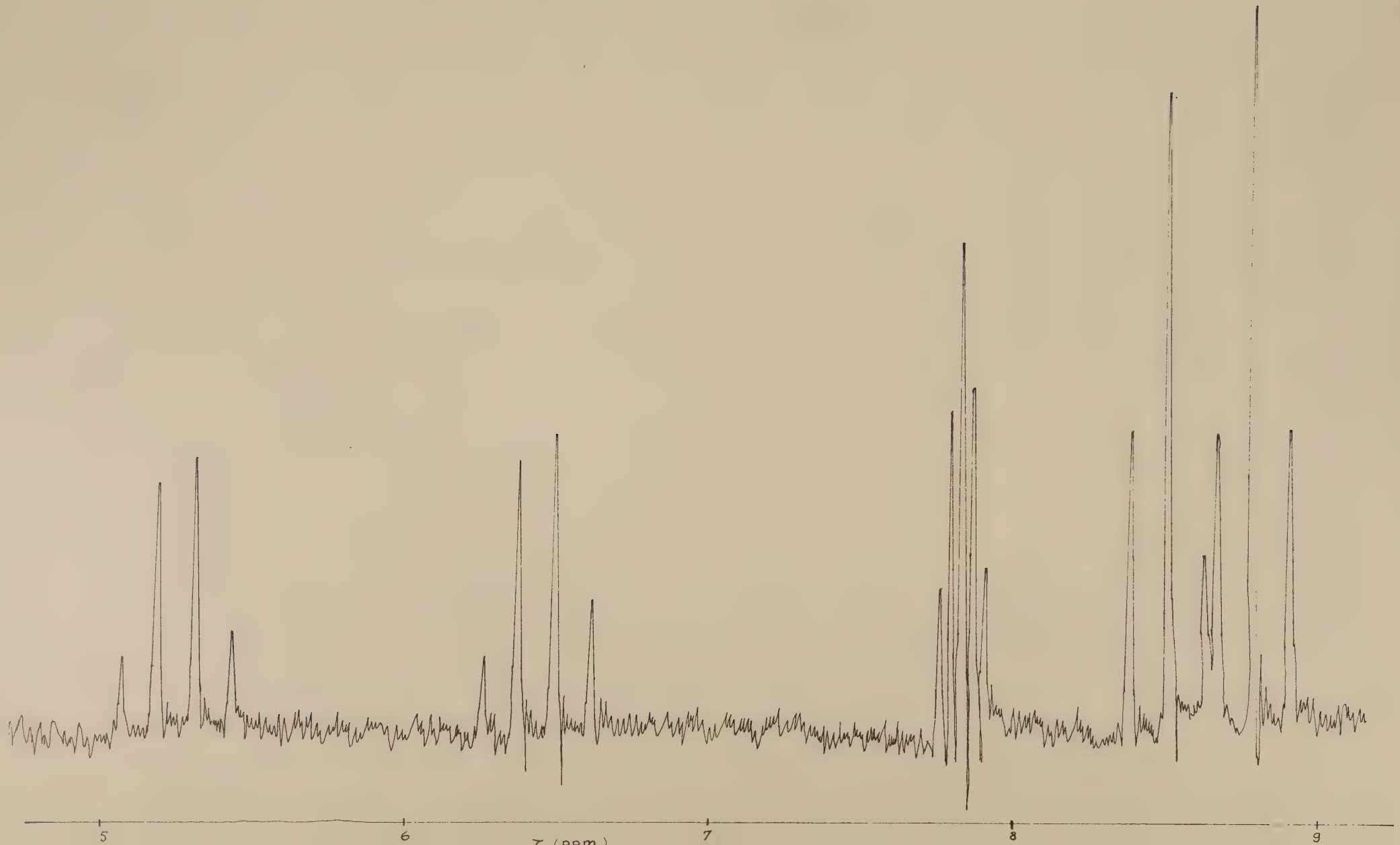


figure n° 14

RMN de $CH_3^*OCS_2NiXP(C_6H_5)_3$

solvant : benzene

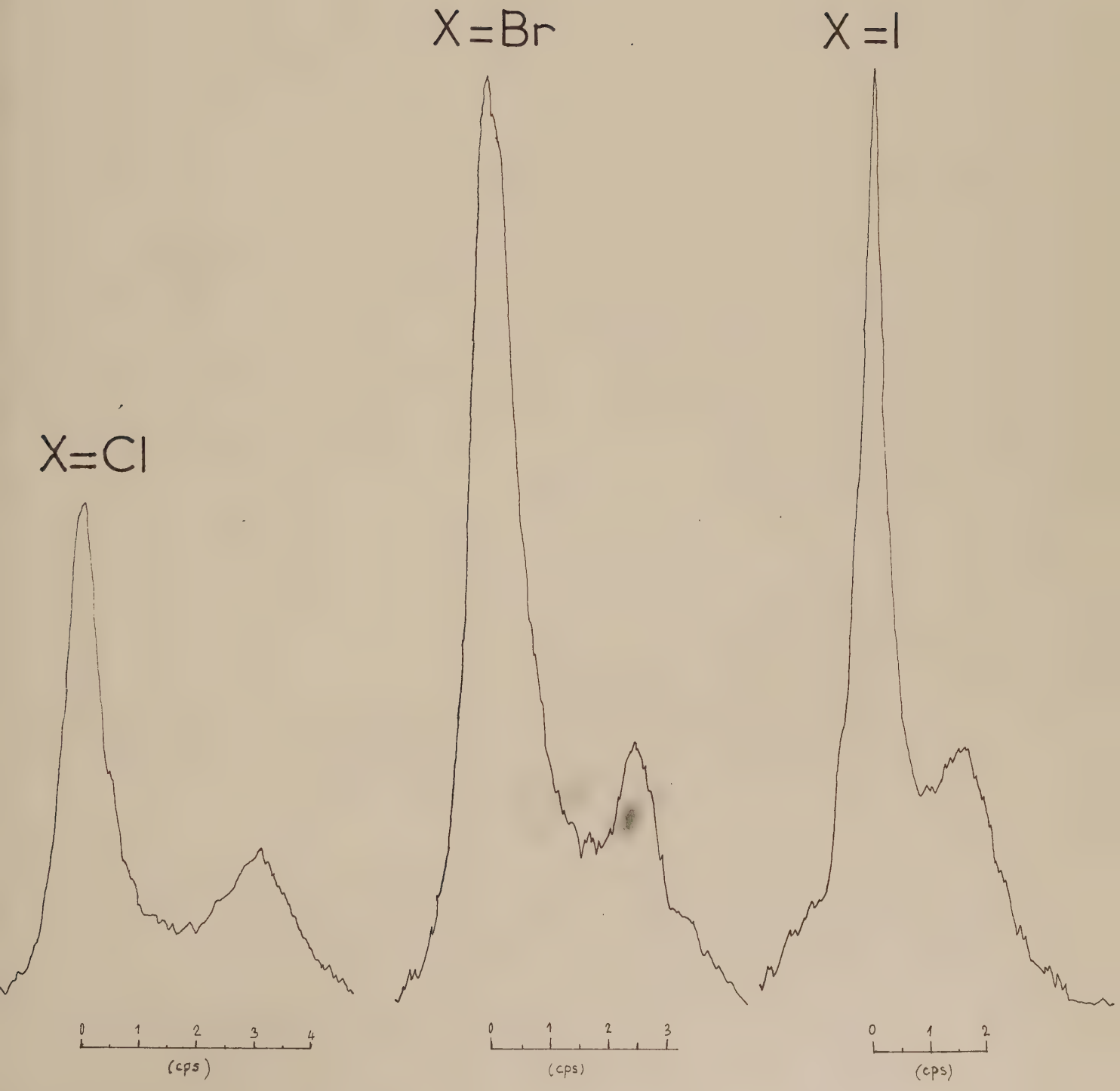


TABLE VIII

RMN DU PROTON (*)

(δ EN CPS)

a)

	X =	Cl	Br	I
$CH_3^* OCS_2 NiXP (C_6H_5)_3$		+ 3,2	+ 2,5	+ 1,5
$CH_3^* OCS_2 NiXP (C_6H_5)_2 CH_3$		+ 3,0	+ 2,3	+ 0,7

b)

	n =	3	2	1
$CH_3^* OCS_2 NiBr P (C_6H_5)_n(CH_3)_{3-n}$		+2,5	+ 2,3	+1,7

c)

	X =	Cl	Br	I
$CH_3 OCS_2 NiXP (C_6H_5)_2 CH_3^*$		17,6	26,8	34,4

que c'est la contribution diamagnétique à la constante d'écran, qui joue un rôle prépondérant dans cet exemple).

Il apparaît en outre, que la variation est plus importante dans la série de la triphényl phosphine, que dans celle de la méthyl diphényl phosphine, ce qui confirme le fait bien connu, que la première est plus polarisable que la seconde.

3° - Influence de la phosphine sur l'ion xanthate

Dans les mêmes conditions qu'en 2°), nous avons étudié la série :

$$CH_3\ OCS_2\ Ni\ Br\ P\ (C_6H_5)_n\ (CH_3)_{3-n}$$

pour n = 1,2 et 3 (table n° VIII b). On voit alors que la densité électronique au voisinage des protons, augmente dans le sens :

$$n = 3 < n = 2 < n = 1$$

Ceci est en accord avec le classement des phosphines substituées selon leur caractère σ-donneur.

4° - Influence de l'halogène sur la phosphine :

Cette fois, nous nous sommes intéressés à la série :

$$CH_3\ OCS_2\ NiX\ PCH_3\ \varphi_2 \qquad (X = Cl, Br, I)$$

et nous avons mesuré les déplacements chimiques des protons du CH_3 porté par la phosphine substituée, coordinée au nickel, par rapport à la phosphine libre (table n° VIII c). Il est cette fois surprenant de constater que la densité électronique sur les protons du CH_3 de la phosphine, varie dans le sens :

$$Cl > Br > I$$

Mais on peut expliquer ce phénomène, si on admet qu'il est lié à l'effet π accepteur de la phosphine qui varie dans le même sens que l'effet σ-donneur (même s'il est moins important).

CONCLUSION DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

Au terme de cette étude, nous avons obtenu un certain nombre d'informations concernant nos composés mixtes. Nous avons d'abord établi sa structure en solution au moins de façon qualitative on peut dire qu'il s'agit d'un complexe plan carré trans. En outre, nous avons remarqué, tout au long de notre travail expérimental, une

similitude assez grande entre les complexes mixtes d'une part et les bis-xanthates ou les halogènures de nickel complexés par les phosphines d'autre part, ce qui montre qu'il est raisonnable de s'attendre à ce que les angles et les longueurs de liaisons des uns, soient voisins de ceux des autres. Ceci justifie par avance les distances interatomiques que nous avons utilisées dans nos calculs de la seconde partie.

En ce qui concerne les liaisons de coordination dans nos complexes, nous avons tout d'abord mis en évidence une délocalisation électronique assez importante, due à la présence de la phosphine, qui se manifeste dans toutes nos études. Enfin, nous avons pu classer les forces des liaisons des divers coordinats, d'une façon cohérente, vis-à-vis de nos diverses mesures spectroscopiques.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE THEORIQUE DES COMPLEXES

INTRODUCTION :

Il nous est apparu nécessaire de commencer cette partie de notre travail, par une revue blibliographique des méthodes théoriques afin de permettre à la fois, de situer notre méthode dans l'échelle des approximations, de justifier son choix en tenant compte des contraintes imposées par la nature du problème à traiter et la puissance des calculateurs actuels et d'envisager les améliorations qu'il est possible de lui apporter. Nous ne pouvions être exhaustif sur un sujet aussi vaste, aussi, nous sommes nous efforcés d'évoquer rapidement les méthodes les plus courantes, lorsqu'elles ont été appliquées à des complexes.

A - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SOMMAIRE DES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE MOLECULAIRE

I - THEORIE DES ORBITALES MOLECULAIRES

Elle a été exposée par de nombreux auteurs en particulier, dans les réf. [26], [27], [28] et nous nous bornerons à résumer les principales étapes d'un calcul théorique complet qui ne peut être que plus ou moins approché dans la pratique : le principe de Born Oppenheimer, permet tout d'abord de séparer la fonction d'onde électronique de la fonction d'onde nucléaire. La fonction d'onde électronique peut alors s'écrire sous la forme, (en se limitant au spectre discret) :

$$\Psi = \sum_{k=o}^{\infty} a_k \Psi_k \qquad (11)$$

Si le système moléculaire envisagé comporte 2 p électrons, les fonctions Ψ_k seront des déterminants d'ordre 2 p formés à partir de spinorbitales, soit :

$$\Psi_k = \text{dét} \left(\chi_i (j) \right) \qquad (12) \qquad j = 1, \ldots, p$$

$i \in I_k$, ensemble comportant 2 p indices

les spinorbitales se décomposent elles-mêmes en :

$$\chi_i (j) = \psi_m (j) \sigma_n (j) \qquad (12')$$

où ψ_m est une orbitale moléculaire
et σ_n la fonction de spin α ou β avec les notations habituelles.

Si les fonctions ψ_m, forment une base complète pour le système à un électron, les fonctions Ψ_m (12) forment un système complet pour les 2 p électrons, lorsque l'on considère tous les ensembles d'indices I_k (satisfaisant au principe de Pauli). Dans la pratique, on se limite à un certain nombre d'orbitales moléculaires, qu'on traite à partir d'orbitales atomiques ϕ_l et le plus souvent, sous la forme CLOA, (combinaison linéaire d'orbitales atomiques).

$$\psi_m = \sum_{l=1}^{n} a_{lm} \phi_l \qquad (13)$$

Chaque terme du développement (11) est appelé configuration si on en utilise plusieurs, la méthode est appelée intéraction de configuration et son formalisme est assez complexe [29] ou [30]. En fait, dans l'état actuel des choses, cette technique ne peut être appliquée qu'à de très petites molécules et on ne peut guère envisager de l'utiliser pour des complexes de métaux de transition.

Les méthodes qui n'utilisent qu'une seule configuration, sont traditionnellement regroupées en trois catégories, selon qu'elles utilisent plus ou moins les données expérimentales. On distingue :

- Les méthodes ab-initio, (exactes ou approximatives), qui n'utilisent aucune donnée expérimentale, à l'exception éventuellement des distances interatomiques dans les molécules étudiées,

- les méthodes semi-empiriques, dont le formalisme est identique à celui des méthodes ab-initio, mais dans lesquelles certains groupes d'intégrales sont évalués à l'aide de données expérimentales,

- les méthodes empiriques dans lesquelles le formalisme est simplifié et où le nombre d'intégrales à calculer est le plus réduit possible.

II - Méthodes ab-initio

1° - Formalisme général

Il a été décrit pour la première fois par Roothaan [31], et peut se résumer rapidement de la façon suivante : si on écrit les orbitales moléculaires sous la forme (13), on doit résoudre l'équation matricielle :

$$FC - ESC = 0 \qquad (14)$$

dont les termes sont :

C : la matrice (inconnue), des coefficients C_{ji}

E : la matrice diagonale des "énergies", ε_i, associées aux orbitales moléculaires : $E = \mathrm{diag}\,(\varepsilon_i)$, à déterminer également.

S, est la matrice de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{ij} = \int \phi_i \quad \phi_j \quad [\cdot]$$

F, est la matrice de Hartree-Fock, qui est égale à la somme :

$$F = H + G$$

H, est la matrice de l'hamiltomen de coeur, dont les éléments s'écrivent [.]

$$H_{ij} = \int \phi_i \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r} - \vec{R_A}|} \right) \phi_j$$

la somme $\sum_A$ étant étendue à tous les noyaux de coordonnées définies par $\vec{R_A}$ et de charge Z_A,

[.]Nous omettrons toujours la notation ϕ_i^* (complexe conjugué de ϕ_i) qui est superflue pour les orbitales atomiques réelles qu'il est plus pratique d'utiliser ici. [.] En utilisant les unités atomiques où $\hbar = 1$ et $e = 1$.

G, est la matrice des interactions entre les électrons, son expression est plus complexe, soit :

$$G_{ij} = \sum_{k,l=1}^{n} P_{kl} \left[(ij/kl) - \frac{1}{2} (ik/jl) \right] \qquad (15)$$

avec pour le niveau fondamental et dans le cas d'une couche complète :

$$P_{kl} = 2 \sum_{m=1}^{P} C_{km} C_{lm}$$

les autres termes intervenant dans (15) sont des intégrales biélectroniques telles que :

$$(ij/kl) = \int_{(1)} \int_{(2)} \frac{\phi_i(1)\,\phi_j(2)\,\phi_k(1)\,\phi_l(2)}{\left| \overrightarrow{r(2)} - \overrightarrow{r(1)} \right|}$$

On constate alors, que F étant fonction des C_{ij}, l'équation (14) ne peut être résolue directement, mais qu'un processus itératif, doit être entamé à partir de valeurs initiales de ces coefficients C_{ij} et poursuivi jusqu'à obtention de la cohérence (d'où, le nom de SCF, Self Consistent Field).

2° - Méthodes ab-initio "exactes".

Nous n'entrerons pas dans le détail technique de ces méthodes qui sont fort complexes dans leurs versions les plus élaborées. Nous nous bornerons à remarquer que, le nombre des intégrales à calculer, étant de l'ordre de n^4, et toutes ces intégrales devant être calculées exactement, la taille des molécules étudiées est très rapidement limitée à la fois par la rapidité de calcul et par la capacité mémoire de l'ordinateur utilisé. On peut aussi noter que les résultats obtenus dépendent assez largement de la base utilisée, ce qui conduit le plus souvent à considérer des bases étendues.

Tout ceci, fait que si les calculs de ce type sur de petites molécules organiques, sont assez courants, (voir la série des articles de Pople : n° 1, réf. [32]), les calculs sur les complexes des métaux de transition sont très rares.

Nous pouvons citer les études sur Ni (cy-C_5H_5)$_2$ [33], Cu Cl_4^{2-} [34] Ni (CN_4), CrO_4^{2-} et MnO_4- [35], Ni $(CO)_4$ [36]. Les constantes physiques obtenues à l'issue de ces calculs sont des potentiels d'ionisation ou des énergies correspondant à des transitions électroniques ; dans le meilleurs des cas, l'accord avec l'expérience n'est pas excellent. Remarquons également que l'ordre de grandeur du temps de calcul est, même pour des complexes de taille aussi modeste que ceux que nous avons cités, de l'ordre de la dizaine d'heures.

3° - Méthodes ab-initio approximatives

Dans ces méthodes, le formalisme HF SCF, est intégralement

conservé, mais certaines intégrales sont calculées approximativement, ce qui diminue considérablement les temps de calcul. Les premières méthodes de ce type, utilisent l'approximation de Mulliken [37], soit :

$$\phi_i^A \quad \phi_j^B = \quad S_{ij} \quad \phi_i^{A2} \quad + \phi_j^{B2}$$

si ϕ_i^A et ϕ_j^A, sont des orbitales atomiques correspondant à deux centres différents A et B. De nombreuses améliorations ont été proposées, en particulier, les formules du type Ruedemberg :

$$\phi_i^A \quad \phi_j^B = \sum_{\mu\nu} C_{\mu\nu} \quad \phi_\mu^A \quad \phi_\nu^A + \sum_{\lambda\sigma} \quad C_{\lambda\sigma} \quad \phi_\lambda^B \quad \phi_\sigma^B$$

où les coefficients $C_{\mu\nu}$ et $C_{\lambda\sigma}$, sont déterminés selon différents critères, (par exemple, dans la méthode LEDO [38], ces coefficients sont calibrés de façon à reproduire correctement un certain nombre d'intégrales à deux centres).

Ces méthodes ont déjà été appliquées à l'étude de complexes et il est à prévoir qu'elles le seront de plus en plus, car il semble que la perte en précision n'est pas énorme, compte tenu du gain de temps de calcul (un ou deux ordres de grandeur). Il est également intéressant de citer les travaux de Lipscomb et al., qui ont conduit aux méthodes NEMO, dans lesquelles certains groupes d'intégrales, sont évalués directement à partir de résultats de calculs ab-initio, exacts , portant sur de petites molécules [39] Ces méthodes ont été récemment étendues aux complexes de métaux de transition [40].

III - METHODES SEMI-EMPIRIQUES

I° - Caractères généraux des méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont extrêmement nombreuses et il n'est pas possible ici de les citer toutes. Avant de passer rapidement en revue les plus connues, nous allons essayer de dégager les points communs que possèdent en principe, ces méthodes semi-empiriques.

- le formalisme HF SCF est conservé, mais il n'est appliqué qu'à un nombre restreint d'électrons (soit, les "électrons π" du système, soit le plus souvent, les électrons de valence).

- Certaines catégories d'intégrales sont négligées, lorsqu'elles sont supposées toujours faibles ou bien évaluées à l'aide de formules théoriques approchées, mais en respectant certains principes d'invariance des calculs (par rapport à un changement d'axes moléculaires, ou locaux ou par rapport à l'hybridation des orbitales atomiques, etc..).

- Enfin, d'autres intégrales ou bien des groupes d'intégrales, sont déterminés à l'aide de données expérimentales, en particulier pour tenir compte de l'effet des électrons des couches internes qui n'interviennent pas explicitement dans le calcul.

Pour une revue exhaustive des méthodes apparues avant 1969, nous avons consulté la référence [41], tandis que les références [42], a), b), c), fournissent une base théorique pour la comparaison des diverses approximations envisageables.

2° - Méthode CNDO

C'est certainement la méthode semi-empirique la plus utilisée car elle est très rapide et théoriquement assez satisfaisante (pour les molécules organiques). Elle a été mise au point par Pople et al ([43]) a), b), c), d), en imposant la condition de recouvrement différentiel nul et l'invariance des calculs par rapport à l'hybridation et les changements de repère locaux. La méthode CNDO/2, peut se résumer alors de la façon suivante :

soit : ϕ_i la base utilisée (orbitales de Slater)

$$S_{ij} = \int \phi_i \; \phi_j = \delta_{ij}$$

$$(ij/kl) = \delta_{ij} \; \delta_{kl}$$

$$\gamma_{ij} = (ii/jj) = \gamma_{AB} = \int_1 \int_2 \frac{S_A^2 (1) \; S_B^2 (2)}{\left| \overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2} \right|}$$

$$\int \phi_i \; V_B \phi_j = \delta_{ij}$$

(V_B, étant le potentiel créé par le coeur de l'atome B)

$$\int \phi_i^A \; V_B \phi_i^A = Z_B \; \gamma_{AB}$$

$$H_{ij}^{AB} = \beta^\circ_{AB} \; S_{ij} \quad \text{avec} \quad \beta^\circ_{AB} = 1/2 \; (\beta^\circ_A + \beta^\circ_B)$$

(les termes β°_A sont déterminés par référence à des calculs ab-initio sur des molécules diatomiques).

Finalement, la matrice de Hartree Fock, prend la forme :

$$F_{ii}^A = 1/2 \; (I_i + A_i) + (P_{AA} - Z_A - \frac{1}{2} \; (P_{ii} - 1) \; \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \; \gamma_{AB}$$

Finalement, les seules quantités déterminées empiriquement, sont I_i et A_i, qui sont respectivement, le potentiel d'ionisation et l'affinité électroniques correspondant à l'orbitale atomique ϕ_i, (calculés à partir des données de la spectroscopie atomique).

La méthode CNDO appliquée aux molécules organiques, a subi de très nombreuses modifications, nous citerons en particulier, les travaux de Jaffé et Del Bene pour la spectroscopie [44], ceux de Boyd et Whitehead pour les longueurs de liaison et les constantes de force [45].

Les calculs appliqués aux complexes ont été analysés autre part [46], notons que la méthode CNDO a souvent subi des modifications assez importantes et qu'en particulier, l'invariance vis-à-vis de l'hybridation, n'est pas toujours respectée (dans [47] par exemple).

Enfin, dans tous les cas, le nombre d'atomes autres que métal et hydrogène, n'exède guère six.

Dans un domaine voisin, il faut remarquer les travaux de Flurry sur les complexes donneur-accepteur par la méthode CNDO où la base est constituée d'orbitales moléculaires du donneur et de l'accepteur [48].

3° - Méthodes INDO et MINDO

Dans la méthode INDO [49] originale, les auteurs ont introduit deux modifications par rapport à CNDO :

- les électrons de spins différents n'occupent plus deux à deux la même orbitale moléculaire,
- toutes les intégrales monocentriques sont considérées en particulier les intégrales coulombiennes et d'échange sont évaluées empiriquement.

Cette méthode a été reprise par Dewar et Bair, qui ont introduit les modifications suivantes :

l'intégrale γ_{AB}, est évaluée par la formule :

$$\gamma_{AB} = -13{,}399 \left[R_{AB}^2 + (\rho_A + \rho_B)^2 \right]^{-1/2}$$

où $$\rho_A = -\frac{7{,}1995}{F_A^\circ}$$

(F_A° , paramètre de Slater et Condon),

les intégrales de résonnances par la formule :

$$\beta_{ij}^{AB} = S_{ij} \left(I_i^A + I_j^B \right) f_{AB} (R_{AB})$$

avec par exemple, pour la liaison C-C,

$$f_{CC}\ (R_{AB}) = \beta^{I}_{CC} + \beta^{II}_{CC}\ R^{2}_{AB}$$

tous ces paramètres étant calibrés à l'aide de résultats expérimentaux, obtenus sur de petites molécules.

La méthode MINDO ainsi élaborée, ([50] et articles suivants de la série), permet de calculer avec une très bonne précision, les potentiels d'ionisation et les énergies de dissociation.

Ces méthodes, déjà assez compliquées, n'ont pas encore donné lieu à des applications pour des complexes.

4° - Méthode MCZDO :

Son application aux complexes est décrite dans la référence [60] a) et a été testée dans la référence [60] b). Cette méthode diffère de la méthode CNDO par les points suivants :

- le calcul de toutes les intégrales bi-électroniques monocentriques est fait exactement.
- l'hamiltonien de coeur, est évalué de façon plus précise : en particulier le potentiel d'ionisation I_i est donné par la formule :

$$I_i = a\ Z_i^2 + b\ Z_i + c$$

et on effectue la transformation de Löwdin :

$$H' = S^{-1/2}\ H\ S^{-1/2}$$

qui conduit à une base orthogonale.

Cette méthode a toutefois l'inconvénient de conduire à des temps de calcul assez importants.

IV - METHODES EMPIRIQUES

1° - Introduction

Pour être appelée empirique, une technique de calcul quantique ne devrait introduire que des quantités déterminées expérimentalement. C'est le cas de la méthode de Hückel [51] , et des travaux ultérieurs qui en ont découlé, dans lesquels on n'utilise que les fameux coefficients α et β , qui sont ajustés de manière à reproduire certains résultats expérimentaux. En fait, cette technique s'est grandement améliorée par l'introduction progressive d'intégrales calculées exactement et les méthodes qui ont ainsi vu le jour, ne se distinguent plus des méthodes semi-empiriques que par le fait qu'elles ne sont pas fondées explicitement sur le formalisme HF SCF.

2° - Méthode Hückel étendue.

Cette méthode, originalement décrite par Hoffman, [52] est extrêmement rapide et fournit des résultats qui, bien que très approchés, reproduisent le plus souvent un grand nombre de tendances pour le calcul de grandeurs physiques portant sur des séries de molécules voisines. Le formalisme est très simple :

- les orbitales moléculaires, sont construites sous la forme CLOA ((13)) a partir d'orbitales de Slater.
- toutes les intégrales de recouvrement sont calculées exactement.
- les coefficients CLOA sont obtenus en résolvant l'équation matricielle :

$$HC - ESC = 0 \qquad (15)$$

dans laquelle,

$$H_{ii} = \text{VOIP}\ (\phi_i) \quad [\cdot] \qquad (16)$$

tandis que les termes diagonaux de H, sont calculés à l'aide d'une formule du type :

$$H_{ij} = K\, S_{ij}$$

ou bien : $$H_{ij} = \frac{K\,(H_{ii} + H_{jj})}{2}\, S_{ij}$$

De nombreuses variantes à ces deux dernières formules, ont été proposées ; celle qui est considérée comme la meilleure, a été proposée par Cusachs [53] et s'écrit :

$$H_{ij} = S_{ij}\ (I - 0{,}5\,|\,S_{ij}|\,)\ (H_{ii} + H_{jj}) \qquad (17)$$

[·] VOIP (ϕ_i) = énergie d'ionisation d'un électron occupant l'orbitale ϕ_i.

Toutes ces approximations sont assez grossières et peuvent paraître arbitraires. Néanmoins, les résultats des calculs effectués par cette méthode, sont généralement, très satisfaisants, surtout lorsqu'on étudie des séries de molécules analogues où les tendances de variations des grandeurs physiques, sont respectées. Ceci peut s'expliquer en partie si on admet que la matrice H de (15) doit être considérée comme une approximation de la matrice F, d'un calcul plus exact [54].

Finalement, il est possible de rechercher le jeu de paramètres susceptible de fournir les meilleurs résultats dans le cadre de la théorie Hückel étendue. C'est ce que nous avons réalisé, grace à une optimisation systématique des paramètres, à partir de la somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et valeurs expérimentales pour certaines grandeurs physiques associées à de petites molécules hydrocarbonées (voir référence [55]).

Cette méthode ne peut s'appliquer directement aux complexes des métaux de transition, car le calcul des termes diagonaux de H par la formule (16) manque de flexibilité.

3° - Méthodes du type Hückel étendue itérative

Les plus connues parmi ces méthodes sont connues avec les sigles IEH et SCCC.

La première de ces méthodes s'applique aux molécules organiques, la seconde aux complexes. L'amélioration sur les Hii est réalisée en adoptant une formule linéaire ou quadratique pour les VOIP correspondants soit :

$$\text{VOIP}\ (\phi_i^A) = a_A\, q + b_A \qquad \text{(réf. [56])}$$

ou

$$\text{VOIP}\ (\phi_i^A) = a_A\, q^2 + b_A\, q + c_A \qquad \text{(réf. [68])}$$

où q est la charge formelle portée par l'atome A.

Pour les métaux, les VOIP sont remplacés par les VSIE, où l'énergie considérée, dépend de la charge formelle et aussi de la configuration du métal [68] et [69]. Toutes ces méthodes supposent un processus itératif afin que la charge calculée soit égale à la charge initiale (et de même éventuellement, pour la configuration.

Nous n'insisterons pas d'avantage sur la description de cette méthode, que nous reprendrons dans la suite.

V - CALCUL DES GRANDEURS PHYSIQUES PAR LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE MOLECULAIRE

1° - Energie de liaison :

Pour un calcul HF SCF, l'énergie de dissociation d'une molécule en atomes pris dans leur état fondamental, peut s'écrire sous la forme :

$$E = -\left(2 \sum_{i=1}^{P} \varepsilon_i + 1/2 \sum_{i,j} P_{ij} \, G_{ij} \right) - \sum_{A} e(A) - \sum_{A<B} \frac{Z_A \, Z_B}{R_{AB}}$$

dans laquelle, le premier terme représente l'énergie électronique, le second, la somme des énergies d'ionisation totale des atomes et le troisième, la somme des répulsions électrostatiques entre noyaux.

Dans le cas de la méthode Hückel étendue, on peut admettre la formule approchée :

$$E = -2 \left(\sum_{i=1}^{P} \varepsilon_i \right) - \sum_{A} e'(A) \qquad (18)$$

où $e'(A) = \sum_{i \in A} VOIP(i)$

Cette formule fournit une approximation assez grossière de l'énergie de liaison. Mais Hoffman a montré [52], que cette expression permet de reproduire de façon surprenante, les principales caractéristiques des surfaces de potentiel. Nous avons pu montrer d'autre part, qu'il est encore possible d'améliorer (18), en considérant e'(A), comme un paramètre à déterminer semi-empiriquement. Enfin, si l'on considère une réaction :

$$A + B \longrightarrow C + D$$

la chaleur de réaction peut être calculée aussi bien avec la formule (18), qu'avec des paramètres améliorés.

2° - Potentiels d'ionisation

Théoriquement, ils doivent être obtenus comme différences entre l'énergie de la molécule neutre et l'énergie de la molécule ionisée. En fait, il est beaucoup plus avantageux d'utiliser le théorème de Koopman, en prenant les valeurs absolues des énergies ε_i, des orbitales moléculaires occupées. Les résultats sont en général assez satisfaisants dans les calculs ab-initio ou avec une méthode comme MINDO.

3° - Transitions électroniques

Pour obtenir des fréquences théoriques en accord avec les fréquences expérimentalement observées pour les transitions électroniques, il est en principe nécessaire de faire un calcul faisant intervenir plusieurs configurations. Cependant, dans la majorité des cas, on doit se servir d'une expression approchée donnée par Roothaan ([31], p. 80).

$$\nu_{i \longrightarrow j} = \frac{1}{h} \left[\varepsilon_j - \varepsilon_i - (J_{ij} - 2K_{ij}) \right]$$

où $J_{ij} = \int_1 \int_2 \frac{\psi_i (1) \quad \psi_j^2 (2)}{\left| \overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2} \right|} \, dr_1 \, dr_2$

et $K_{ij} = \int_1 \int_2 \frac{\psi_i (1) \psi_j (2) \psi_i (2) \psi_j (1)}{\left| \overrightarrow{r_1} - \overrightarrow{r_2} \right|} \, dr_1 \, dr_2$

Dans les méthodes dérivées de Hückel, on ne peut pas calculer les termes J_{ij} et K_{ij}, mais on peut espérer obtenir un ordre de grandeur des fréquences de transitions électroniques par la formule :

$$\nu_{i \longrightarrow j} = \frac{1}{h} (\varepsilon_j - \varepsilon_i) \qquad (19)$$

si la quantité $J_{ij} - 2K_{ij}$ est assez faible.

Enfin, les constantes de forces sont calculées par les formules (9) et (10), avec :

$$M^x_{ij} = \sum_{k,l=1}^{n} a_{ik} a_{jl} \int \phi_k \times \phi_l \qquad (20)$$

dans laquelle on néglige souvent les termes à plusieurs centres, soit :

$$\int \phi^A_K \times \phi^B_1 \neq 0 \quad \text{si} \quad A \neq B$$

4° - Transitions de vibration

Ce problème n'est pas encore résolu de façon très satisfaisante. Pour calculer les constantes de force, on doit calculer les dérivés secondes de l'énergie totale de la molécule par rapport aux coordonnées des atomes, on ne peut donc prévoir l'erreur commise puisque les fonctions d'ondes sont approchées.

Ces dérivées peuvent être calculées numériquement ou analytiquement ou par une méthode hybride mais, même pour une molécule très simple comme H_2, il est difficile de trouver la valeur expérimentale([61]).

D'autre part, les calculs sont extrêmement longs et il ne semble pas envisageable de les appliquer aux molécules complexes dans l'état actuel des choses.

Nous ne pouvons, pour l'instant, que retenir la possibilité de corrèler, de façon très empirique et sur les séries de composés très voisins les indices de liaison avec certaines fréquences infra-rouge. L'indice de liaison des atomes A et B, peut être défini comme :

$$N_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \qquad (21)$$

5° - Résonnance magnétique nucléaire

De nombreuses études ont été consacrées au calcul des grandeurs physiques mesurées par résonnance magnétique nucléaire, en particulier la méthode INDO, déjà citée, permet de calculer les constantes de couplage avec une assez bonne précision. Nous nous sommes intéressés surtout au calcul des déplacements chimiques du proton et en particulier à la contribution diamagnétique qui peut être calculée par la formule simple :

$$\sigma_{dia} = 21{,}4\ 10^{-6}\ \lambda \qquad (22)$$

où λ , est le nombre délectrons sur l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène envisagé (réf. [25] p. 175).

6° - Charge formelle

La notion de charge formelle repose sur le principe d'analyse des populations électroniques. La première qui ait été proposée est celle de Mulliken [62], où la population de l'orbitale atomique n° i est définie par la formule :

$$p_i = \sum_{k=1}^{n} P_{ik} S_{ik} \qquad (23)$$

et la charge formelle de l'atome A, est alors :

$$q_A = c_A - \sum_{i \in A} p_i \qquad (24)$$

(c_A : charge de coeur de l'atome A).

En fait, dans la définition de Mulliken, il apparaît un certain arbitraire, si bien que d'autres analyses de population, ont été proposées ([63]). Un autre arbitraire est le nombre d'orbitales atomiques attribuées à chaque atome et dont les charges formelles dépendent fortement, si bien que l'analyse de Mulliken, qui reste la plus utilisée, permet de comparer divers calculs théoriques, portant sur la même molécule.

Toutefois, malgré l'absence de signification physique des charges formelles, elles sont souvent utilisées pour établir certaines corrélations toujours pour des séries de molécules voisines.

b) - Densité électronique

Pour un système à 2p électrons, la probabilité de rencontrer au moins un électron, dans un volume dV entourant un point M $(\vec{r})$, est égale à :

$$DdV = 2p \int_2 \ldots \int_{2p} |\Psi(\vec{r},\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_{2p}, \sigma_1, \sigma_2, \ldots \sigma_{2p})|^2 dr_2 \ldots dr_{2p} ds_1 \ldots ds_{2p}$$

(avec 12')

si Ψ est de la forme (12) , la densité de probabilité peut s'écrire :

$$D = 2 \sum_{k=1}^{p} |\Psi_k (\vec{r})|^2$$

ou encore :

$$D = 2 \sum_{k=1}^{p} \left[\sum_{l,m=1}^{n} a_{lk} a_{mk} \phi_l (\vec{r}) \phi_m (\vec{r}) \right]^2 \quad (25)$$

B - MISE AU POINT D'UN PROGRAMME ADAPTE AUX COMPLEXES DE TAILLES IMPORTANTES

I - LIMITATIONS IMPOSEES PAR LE CALCULATEUR

1° - Performances du calculateur

Nous disposons actuellement d'un ordinateur CDC 6600 comportant environ 60 000 mots de 60 bits (environ 14 chiffres significatifs en décimal ce qui dispense d'utiliser la double précision) en mémoire centrale. En outre, il est pourvu d'une mémoire annexe à accès extrêmement rapide (ECS) de 120 000 mots environ.

Les temps de calculs élémentaires sont de :

0,3 μs pour l'addition,

1 μs pour la multiplication,

2,8 μs pour la division,

et 0,8 μs est nécessaire pour un transfert.

2° - Nature du problème à traiter

Nous souhaitons pouvoir étudier des complexes dont le nombre d'atomes puisse atteindre celui de :

$$Ni\ (P(C_6H_5)_3)_4$$

Ce système comporte 580 électrons pour lesquels il faudrait une base minimale de 494 orbitales atomiques, ce qui exclut un traitement incluant tous les électrons. Si on ne retient que les 358 électrons de valence, la base comporterait encore 393 orbitales atomiques. La résolution de l'équation $(H - \varepsilon S)C = 0$, nécessiterait alors, à elle seule, au moins une heure de calcul, nous ne pouvons donc même pas envisager une méthode comme EH ou SCCC sans modification.

3° - Orbitale moléculaire de valence

Les considérations précédentes, montrent qu'il est nécessaire de diminuer la taille des bases utilisées et ceci, quelle que soit la méthode utilisée par ailleurs. Nous avons alors été conduits à construire la base à partir d'orbitales moléculaires de valence des coordinats de la même façon qu'on utilise des orbitales atomiques pour les électrons dits de valence. Dans ce qui suit, nous avons analysé l'application d'un tel procédé à une méthode intermédiaire entre EH et SCCC. La même démarche a été suivie très récemment par Flurry, dans le cadre de la méthode CNDO et pour des complexes de transfert de charge [64].

II - FORMULATION DE LA METHODE ET DETERMINATION DE LA BASE

1° - Formulation

Nous cherchons à déterminer les orbitales moléculaires du complexe sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques et d'orbitales moléculaires CLOAM :

$$\psi_i = \sum_{\mu \in M} c_{\mu i}\, \phi_\mu^M + \sum_A \sum_{\alpha \in A} C_{\alpha i}\, \phi_\alpha^A + \sum_L \sum_{\lambda \in L} c_{\lambda i}\, \theta_\lambda^L \qquad (26)$$

dans laquelle :

ϕ_μ^M, est une orbitale atomique du métal M,

ϕ_α^A, est une orbitale atomique du coordinat atomique A,

θ_λ^L, est une orbitale moléculaire du coordinat moléculaire L, qui s'écrit elle-même :

$$\theta_\lambda^L = \sum_{B \in L} \sum_{\beta \in B} a_{\beta\lambda}^L\, \phi_\beta^B$$

où ϕ_β^B, est une orbitale atomique correspondant à l'atome B du coordinat L.

2° - Base d'orbitales moléculaires

Les orbitales moléculaires des coordinats, sont déterminées par un calcul auxiliaire du type "Hückel étendu", dans lequel les éléments non diagonaux de H sont calculés par la formule (7) de Cusachs. Rappelons que cette formule assure l'invariance par rapport à un changement d'axes locaux si elle est écrite dans le repère de la figure 15.

3° - Base d'orbitales atomiques

Pour les atomes autres que le métal, on utilise généralement dans les calculs semi-empiriques, des orbitales réelles de Slater de la forme :

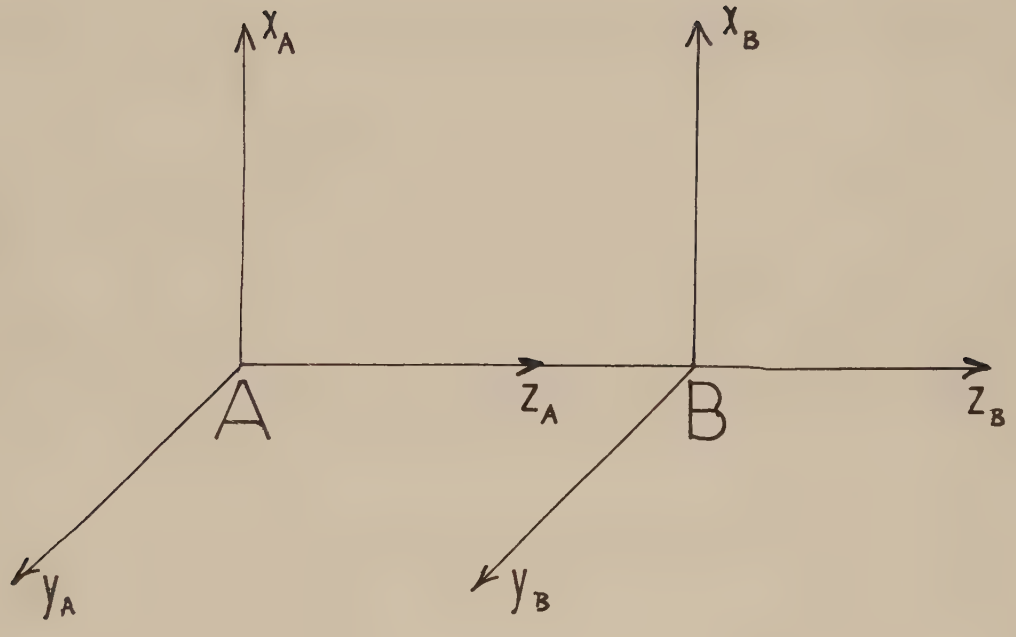
$$\phi_{n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N_{nl}\, r^{n-1}\, e^{-\mu r}\, Z_{lm}(\theta,\varphi)$$

où l'exposant μ, est commun aux orbitales de types s,p,d...

Nous avons préféré les orbitales de Burn [40], qui nécessitent des valeurs de μ différentes pour s,p et d afin de reproduire de façon plus satisfaisante les résultats de calculs plus élaborés.

En ce qui concerne l'ion métallique, que nous désirons décrire

figure n°15
Repère diatomique



avec plus de précision, nous avons utilisé des combinaisons linéaires d'orbitales de Slater, soit pour la partie radiale de l'orbitale atomique :

$$R_{nl}(r) = \sum_{k=1+1}^{n} C_k N_k r^{k-1} e^{-\zeta_k r}$$

pour les orbitales ns et np, et sous la forme double dzeta :

$$R_{nl}(r) = \sum_{k=1+1}^{n} C_k N_k r^{k-1} e^{-\zeta_k r} + C'_n N_n r^{n-1} e^{-\zeta' n r}$$

pour les orbitales d. Ces valeurs sont tabulées pour la première série de transition dans la référence [66] et pour la seconde (et la troisième) dans la référence [67].

III - CALCUL DE LA MATRICE S

1° - Cas de deux atomes

Soit S^{AB}, la sous matrice de S correspondant aux orbitales atomiques des atomes A et B, dans le repère de la figure 15 (son expression est donnée en annexe 4). Soit maintenant, R_p la matrice de passage pour effectuer le retour aux axes du complexe et R_d la matrice correspondante pour les fonctions d et P, la matrice définie par

$$P = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 0 & 0 \\ \hline 0 & R_p & 0 \\ \hline 0 & 0 & R_d \\ \hline \end{array}$$

La sous matrice S'_{AB} devient alors dans le repère initial :

$$S^{AB} = PS'^{AB}\,\tilde{P}$$

Cette transformation est classique, mais nous avons ici, deux autres cas à envisager :

2° - Cas d'un atome et d'une molécule

Il faut envisager alors l'élément de recouvrement entre l'orbitale

atomique ϕ_α^A de l'atome A et l'orbitale moléculaire θ_λ^L de la molécule L :

$$S^{AL} = \int \phi_\alpha^A \; \theta_\lambda^L = \int \phi_\alpha^A \left(\sum_{B \in L} \sum_{\beta \in B} a_{\beta\lambda}^L \; \phi_\beta^B \right)$$

soit : $S^{AL} = \sum_{B \in L} \sum_{\beta \in B} S_{\alpha\beta}^{AB} \; a_{\beta\lambda}^L$

ce qui peut s'écrire en notation matricielle :

$$S^{AL} = \sum_{B \in L} S^{AB} \; \mathcal{C}^{BL} \qquad (27)$$

si S^{AL} est la sous matrice de S correspondant à l'atome A et au coordinat L et $\mathcal{C}^{BL}$, la matrice des coefficients LCAO des orbitales moléculaires de L, correspondant aux orbitales atomiques de B (et rangés en colonne).

3° - Cas de deux molécules

Nous considérerons ici, les deux orbitales moléculaires λ_1 et λ_2, appartenant respectivement aux coordinats L_1 et L_2 alors :

$$S_{\lambda_1\lambda_2}^{L_1L_2} = \int \theta_{\lambda_1}^{L_1} \theta_{\lambda_2}^{L_2}$$

soit $S_{1\;2}^{L_1L_2} = \int \left(\sum_{B_1 \in L_1} \sum_{\beta_1 \in B_1} a_{\beta_1\lambda_1}^{L_1} \phi_{\beta_1}^{B_1} \right) \left(\sum_{B_2 \in L_2} \sum_{\beta_2 \in B_2} a_{\beta_2\lambda_2}^{L_2} \phi_{\beta_2}^{B_2} \right)$

qui donne l'expression :

$$S_{1\;2}^{L_1L_2} = \sum_{B_1 \in L_1} \sum_{B_2 \in L_2} \sum_{\beta_1 \in B_1} \sum_{\beta_2 \in B_2} a_{\beta_1\lambda_1}^{L_1} \; a_{\beta_2\lambda_2}^{L_2} \; S_{\beta_1\beta_2}^{B_1B_2}$$

ou encore, en prenant la même notation matricielle qu'en 2°) :

$$S^{L_1L_2} = \sum_{B_1 \in L_1} \sum_{B_2 \in L_2} \tilde{\mathcal{C}}^{B_1L_1} \; S^{B_1B_2} \; \mathcal{C}^{B_2L_2} \qquad (28)$$

IV - CALCUL DE LA MATRICE H

1° - Eléments diagonaux :

a) - Métal de transition

Les coefficients des courbes VSIE sont donnés dans la référence [68] pour les éléments de la première série de transition et dans la référence [69] pour la seconde.

Rappelons ici, le mode d'obtention des VSIE (décrit dans la référence [59]) : les tables mentionnées plus haut fournissent 27 coefficients pour chaque métal (obtenus à partir des données spectroscopiques par ajustement des courbes) :

$$(A_i, B_i, C_i) \quad i = 1,9$$

qui correspondent aux configurations comme suit :

$$\begin{cases} d \begin{cases} 1 & d^n \\ 2 & d^{n-1}s \\ 3 & d^{n-1}p \end{cases} \\ s \begin{cases} 4 & d^{n-1}s \\ 5 & d^{n-2}s^2 \\ 6 & d^{n-2}sp \end{cases} \\ p \begin{cases} 7 & d^{n-1}p \\ 8 & d^{n-2}p^2 \\ 9 & d^{n-2}sp \end{cases} \end{cases}$$

les énergies associées sont alors :

$$F_i = A_i q^2 + B_i q + C$$

si q est la charge du métal.

soit maintenant, une configuration quelconque (pour la charge q) $d^x s^y p^z$, que l'on cherche à identifier à la somme :

$$\alpha\, d^n + \beta\, d^{n-1}s + \gamma\, d^{n-1}p \quad (\text{avec } n = x + y + z)$$

on trouve : $\beta = y$, $\gamma = z$ et $\alpha = 1-y-z$

et pour cette configuration,

$$VSIE\ (d) = (1-y-z)\ F_1 + yF_2 + zF_3$$

En procédant de la même façon pour s et p, on arrive aux expressions :

$$VSIE\ (s) = (2-y-z)\ F_4 + (y-1)\ F_5 + zF_6$$

$$VSIE\ (p) = (2-y-z)\ F_7 + yF_8 + (z-1)\ F_9$$

b) - Coordinats

Pour les atomes nous prenons la formule :

$$H_{ii} = -\ VOIP\ (\phi_i)$$

Dans un premier temps, nous avons pris les VOIP des atomes neutres que l'on peut extraire des références [68] et [70.]

Pour les molécules, on pose :

$$H_{ii} = \varepsilon_i$$

où ε_i a été calculé par un programme Hückel étendu.

2° - Calcul des termes non diagonaux de H

Lorsque l'on a affaire à deux atomes, on peut utiliser la formule de Cusachs sans adaptation. Lorsque l'on cherche à calculer l'élement $H_{\lambda_1\lambda_2}$ correspondant à deux orbitales moléculaires $\theta^{L_1}_1$ et $\theta^{L_2}_2$ on ne peut utiliser la formule :

$$H^{L_1L_2}_{\lambda_1\lambda_2} = S^{L_1L_2}_{\lambda_1\lambda_2}\left(1 - 0{,}5\ S^{L_1L_2}_{\lambda_1\lambda_2}\right)\left(H^{L_1L_1}_{\lambda_1\lambda_1} + H^{L_1L_1}_{\lambda_2\lambda_2}\right)$$

qui ne garantit pas l'invariance par rapport à un changement d'axes de la molécule. La forme la plus satisfaisante serait l'analogue de (28) soit :

$$H^{L_1L_2} = \sum_{B_1 \in L_1} \sum_{B_2 \in L_2} \alpha^{B_1L_1}\ H^{B_1B_2}\ \alpha^{B_2L_2} \qquad (29)$$

avec de la même façon qu'en III - 1°) - :

$$H^{B_1B_2} = P\, H'^{B_1B_2}\, \tilde{P}$$

et $$H'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} = S'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} \left(1 - 0{,}5 \mid S'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} \mid\right) \left(-\text{VOIP}\,(\phi_{\beta_1}) - \text{VOIP}\,(\phi_{\beta_2})\right)$$

et dans le cas d'un atome et d'une molécule, l'analogue de (27) soit :

$$H^{AL} = \sum_{B \in L} H^{AB}\, \alpha^{BL} \qquad (30)$$

Mais dans le cas où A est l'atome métallique, à chaque itération, le calcul de H^{ML} serait trop compliqué et nécessiterait le stockage de tous les S^{ML}. D'autre part, nous souhaitons pouvoir adapter la méthode au cas où les VOIP seraient rendus dépendants de la charge de chacun des atomes. Nous avons donc été conduits à adopter une forme intermédiaire pour le calcul de H, qui garantit l'invariance vis-à-vis du changement des axes de coordonnées. On pose alors :

$$H^{L_1L_2}_{\lambda_1\lambda_2} = C^{L_1L_2}_{\lambda_1\lambda_2} \left(H^{L_1L_1}_{\lambda_1\lambda_1} + H^{L_2L_2}_{\lambda_2\lambda_2}\right) \qquad (31)$$

avec $$C^{L_1L_2} = \sum_{B_1 \in L_1} \sum_{B_2 \in L_2} \tilde{\alpha}^{B_1L_1}\, C^{B_1B_2}\, \alpha^{B_2L_2}$$

$$\begin{cases} C^{B_1B_2} = \tilde{P}\, C'^{B_1B_2}\, P \\ C'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} = S'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} \left(1 - 0{,}5 \mid S'^{B_1B_2}_{\beta_1\beta_2} \mid\right) \end{cases}$$

Pour le cas de deux molécules et lorsqu'on a un atome et une molécule :

$$H^{AL}_{\alpha\lambda} = C^{AL}_{\alpha\lambda} \left(H^{AA}_{\alpha\alpha} + H^{LL}_{\lambda\lambda}\right)$$

$$C^{AL} = \sum_{B \in L} C^{AB}\, \alpha^{BL}$$

$$C^{AB} = \tilde{P}\, C'^{AB}\, P$$

$$C'^{AB}_{\alpha\beta} = S'^{AB}_{\alpha\beta} \left(1 - 0{,}5 \mid S'^{AB}_{\alpha\beta} \mid\right)$$

V - CALCUL DES CONSTANTES PHYSIQUES

1° - Résolution du système $(H - \varepsilon S)\, X = 0$

Nous avons décomposé S selon la méthode de Cholesky (exposée dans l'annexe 5), afin de ramener le système à la forme :

$$(H' - \varepsilon I)Y = 0 \qquad (32)$$

qui est un problème classique de diagonalisation.
La résolution de (32) permet le calcul de n valeurs propres εi, et de n necteurs propres Yi, qui peuvent être ramenés à la base initiale, soit Xi. Une analyse de population des orbitales est réalisée (par la méthode de Mulliken) et une charge formelle est attribuée aux atomes et aux molécules

Si la configuration trouvée pour le métal, n'est pas identique à celle dont on est parti, il faut entamer un processus itératif. On sait que, le procédé qui consiste simplement à utiliser comme configuration de départ, celle qui a été calculée au cycle précédent, est très rapidement divergent. Il est de tradition d'introduire un coefficient de relaxation de l'ordre de 0,1 dans ce type de calcul, de telle sorte que, si à l'itération numéro n on est parti d'une charge (ou d'une population quelconque) x_n°, et que la même grandeur calculée à la valeur x_n^c, à l'itération suivante, nous aurons :

$$x_{n+1}^\circ = 0{,}9\, x_n^\circ + 0{,}1\, x_n^c$$

Cette méthode ne nous a pas donné de résultats très satisfaisants, même en utilisant plusieurs coefficients de relaxation. Nous avons alors forcé la convergence en optimisant directement la fonction :

$$f = (x_n^\circ - x_n^c)^2 + (y_n^\circ - y_n^c)^2 + (z_n^\circ - z_n^c)^2$$

si $d^x\, s^y\, p^z$ est la configuration du métal.
Cette méthode n'est possible que dans le cas où il y a un petit nombre de paramètres. Dans le cas qui nous intéresse, où il n'y a que trois paramètres, l'optimisation est, en général, très rapidement réalisée par le sous programme RSMOD [71].

2° - Transitions électroniques

a) - Fréquences :

Nous ne pouvons utiliser que la formule (19) dont on ne peut attendre qu'un accord à 10 % près avec l'expérience, au mieux.

b) - Intensité :

Nous avons calculé le coefficient f en n'utilisant que les

termes monocentriques de (20) , à l'aide des tables des intégrales $\int \phi_k^A \times (y \text{ ou } z)\, \phi_1^A$, que nous rappelons en annexe n° 6.

3° - Populations et densités électroniques :

Le calcul des populations électroniques sur les orbitales 1 s des atomes d'hydrogène, peut être utilisé pour calculer des déplacements chimiques. Les indices de liaison peuvent être comparés aux transitions IR, comme nous l'avons déjà signalé, mais pour la commodité des calculs nous avons dû généraliser cette notion au cas d'une molécule (ou de deux) : il suffit dans la formule (21) , de remplacer des orbitales atomiques par des orbitales moléculaires. Ainsi, on peut écrire :

$$N_{AL} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda \in L} P_{\mu\lambda} S_{\mu\lambda}$$

mais cette généralisation n'est pas très satisfaisante comme nous le verrons dans la suite, car les indices de liaison ainsi définis, ne sont plus guère exploitables dans le cas de liaisons très délocalisées. Néanmoins, du point de vue de la coordination, on peut dire qu'ils fournissent au moins des renseignements qualitatifs sur les liaisons des coordinats.

Finalement, nous avons établi des cartes de densité électronique dans certains plans. En fait, nous n'avons pas calculé la densité électronique à partir de la fonction d'onde que nous obtenons à l'issu de notre calcul. Ce procédé manquerait tout à fait de signification physique puisque nous avons volontairement oublié un grand nombre d'électrons (électrons de coeur et électrons appartenant aux orbitales moléculaires non utilisées).

Comme, d'autre part, les transferts électroniques d'une zone à l'autre sont faibles en valeur relative, les cartes que l'on peut obtenir sont très voisines et donc peu illustratives des réorganisations électroniques dues à la coordination. Nous avons donc réalisé ces cartes comme différence entre la densité électronique correspondant au complexe et celle correspondant à la superposition pure et simple des ions pris au même endroit. Ce procédé permet de visualiser facilement les transferts électroniques entre les coordinats et le métal. Les courbes d'isodensité ont été réalisées sur traceur CALCOMP grace au sous programme ISO4P4, tandis que le dessin en perspective des surfaces de densité électronique a été possible, grace au sous programme DESPER. Ces deux sous programmes ont été réalisés au centre de mathématiques appliquées de l'I F P, par Monsieur THOMAS.

V - DESCRIPTION SOMMAIRE DU PROGRAMME CPX

1° - Organisation générale

Pour éviter une trop grande occupation de la mémoire centrale, nous avons divisé notre programme en quatre parties principales, qui sont successivement introduites et détruites par l'arrivée de la suivante (OVERLAY). Les communications entre ces diverses parties sont réalisées par un programme principal contenant des blocs mis en "COMMON". Ces quatre programmes permettent ainsi de réaliser :

- LECTUR la lecture de toutes les données
- CALCSH le calcul des matrices S et H
- COMOL résolution du système $(H - \mathcal{E}S)\ X = 0$
- CACPHY calcul des grandeurs physiques.

2° - LECTUR

Les coefficients des VSIP (A_i, B_i, C_i, i = 1,9) et les coefficients c_k et $\mathcal{E}_k$, définissant les fonctions radiales, pour les métaux de la première et de la seconde série de transition, sont rangés dans un BLOCK DATA.

En ce qui concerne le complexe, il faut lire le nombre de coordinats et la charge. Pour le métal, il faut le numéro atomique, la charge et la configuration initiales. Pour les coordinats, s'il s'agit d'un atome , le numéro atomique et la charge sont seuls nécessaires, tandis que si l'on a affaire à une molécule, il faut enregistrer : le nombre d'atomes qu'elle comporte, l'origine du repère moléculaire et sa matrice de passage pour retourner au repère du complexe, les numéros atomiques et les coordonnées de chacun de ses atomes (dans le repère moléculaire), le nombre d'orbitales atomiques (à partir desquelles les OM sont construites), le nombre d'électrons de valence introduits, enfin, les énergies et les coefficients LCAO des "orbitales moléculaires de valence".

3° - CALCSH

Nous avons dû diviser ce programme en trois parties afin de pouvoir traiter les différents cas, que nous avons déjà rencontrés dans III et IV lors du calcul des sous matrices de S et H. La correspondance est comme suit :

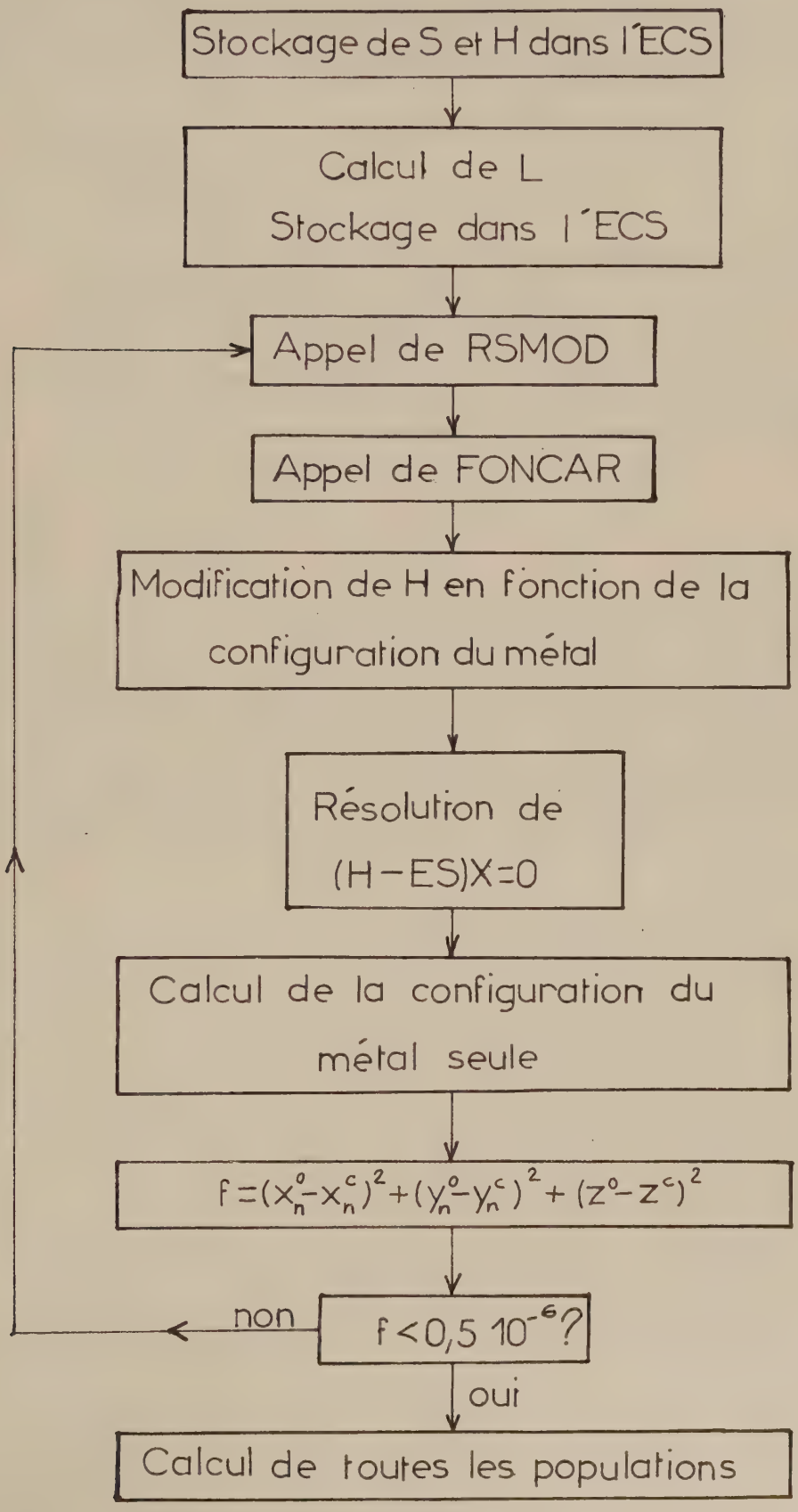
SATAT pour deux atomes
SATMO pour un atome et une molécule
SMOMO pour deux molécules

4° - COMOL

Ce programme réalise la résolution du système $(H - \mathcal{E}S)\ X = 0$.

figure n°16

ORGANIGRAMME DU PROGRAMME COMOL



Nous imposons une cohérence sur la configuration à 0,5 10^{-3} près (en valeur relative), mais le plus souvent, le sous programme RSMOD fournit une configuration calculée, qui s'éloigne de moins de 10^{-6} de la configuration initiale. Nous en présentons un organigramme simplifié à la figure 16.

5° - CACPHY :

Dans ce programme, nous avons inclus :

- l'impression des valeurs et vecteurs propres, des populations électroniques et des charges (IMPHA)
- le calcul des transitions électroniques (TRAEL)
- la sortie sur cartes perforées des densités électroniques en différents points d'un plan et le calcul très approximatif de l'énergie de formation du complexe à partir des ions de départ (DENSITE)
- le calcul des indices de liaison.

6° - Listing de CPX

Le listing est renvoyé en annexe n° 7. En fait, nous donnons le listing d'une version améliorée (CPX1), adaptée à l'ordinateur CDC 7600 et permettant un calcul SCCC pour les coordinats également. Le calcul décrit ici, correspond à l'option 0. L'option 1, que nous décrivons très brièvement plus loin, conduit à des temps de calcul plus importants. La conception du 7600 étant un peu différente de celle du 6600, les parties de notre programme très coûteuses en calculs numériques, n'étaient plus adaptées en FORTRAN : c'est pour cette raison, que certains passages ont été traduits en assembleur (COMPASS), de façon à optimiser le processus (le gain en temps atteint un facteur 3).

C - ETUDE DES XANTHATES ET XANTHATE-MIXTE DE NICKEL PAR CPX

I - DETERMINATION DES COORDONNEES ATOMIQUES.

Les distances nickel soufre, ont été prises, identiques à celles du bis-éthyle xanthate de nickel (réf. [5]). Nous avons de plus, utilisé les distances et les angles suivants :

	Ni - X (Å)	Ni - P (Å)	$\widehat{XNiP}$
Cl	2,27	2,27	105°
Br	2,34	2,34	105°
I	2,46	2,46	105°

Ces valeurs ont été obtenues dans la référence [72] pour les deux premiers et extrapolées pour le troisième en tenant compte des rayons ioniques. Finalement, les distances inter atomiques dans la triphényle phosphine, ont été extraites de la référence [73].

II - RESULTATS SUR LES METHYLES ET LES ETHYLES XANTHATES

1° - Configuration du nickel et charge des coordinats :

Les résultats sont consignés dans le tableau IX.
On constate que les charges varient régulièrement pour la série d'halogènes Cl, Br, I, par contre, il n'en est pas de même pour les configurations où l'on aurait plutôt le classement Br, Cl, I.

2° - Population de recouvrement :

Dans le tableau n° X, où nous avons noté les indices de liaison calculés par la méthode exposée précédemment, nous observons le classement :

$$(ROCS_2) > Br > Cl > I$$

pour les liaisons nickel-ion xanthate. Ici encore, nous observons une interversion de Cl et Br par rapport à l'ordre auquel on pouvait s'attendre (et qui a été observé expérimentalement dans la première partie). Par contre, les liaisons Ni -X, Ni-L et L-X, varient régulièrement dans l'ordre attendu.

TABLEAU N° IX

CHARGES FORMELLES

	Ni				X	$ROCS_2$	L
	d	s	p	q			
$(CH_3OCS_2)_2Ni$	9,2732	0,4446	0,1871	0,0951	-	-0,0475	-
$CH_3OCS_2NiCl\ P(C_6H_5)_3$	9,2347	0,4501	0,1969	0,1183	-0,6692	0,3240	0,2269
" Br "	9,2225	0,4831	0,1990	0,0954	- 0,5494	0,3014	0,1526
" I "	9,2418	0,4313	0,2639	0,0631	- 0,2860	0,1710	0,0520
$(C_2H_5OCS_2)_2Ni$	9,1949	0,4663	0,2291	0,1097	-	-0,0549	-
$C_2H_5OCS_2Ni\ Cl\ P(C_6H_5)_3$	9,1940	0,4697	0,2080	0,1281	- 0,6500	0,1040	0,4178
" Br "	9,1799	0,5026	0,2116	0,1058	- 0,5223	0,1002	0,3163
" I "	9,2016	0,4278	0,2976	0,0729	- 0,2708	0,0146	0,1833
$CH_3OCS_2Ni\ Cl\ PCH_3\varphi_2$	9,2839	0,3947	0,1728	0,1485	- 0,7938	0,1117	0,5336
" Br "	9,2733	0,4272	0,1765	0,1231	- 0,7161	0,0810	0,5120
" I "	9,3334	0,3607	0,2256	0,0803	- 0,3764	-0,0776	0,3737
$CH_3OCS_2Ni\ Br\ P(CH_3)_2\varphi$	9,2887	0,4259	0,1682	0,1173	- 0,7280	0,0279	0,5828

TABLEAU N° X

INDICES DE LIAISON

	Ni-X	Ni-$ROCS_2$	Ni-L	L-X
$(CH_3OCS_2)_2$ Ni	-	0,4813	-	-
CH_3OCS_2Ni Cl $P(C_6H_5)_3$	0,2996	0,4266	0,0566	0,0862
" Br "	0,3090	0,4464	0,0682	0,0753
" I "	0,4678	0,3809	0,1039	0,0547
$(C_2H_5OCS_2)_2$Ni	-	0,5498	-	-
$C_2H_5OCS_2$NiCl $P(C_6H_5)_3$	0,3135	0,4743	0,0715	0,0839
" Br "	0,3238	0,4966	0,0828	0,0763
" I "	0,4552	0,3179	0,0911	0,0495
CH_3OCS_2NiCl $PCH_3\varphi_2$	0,2969	0,3546	0,2983	0,0646
" Br "	0,3036	0,3711	0,3040	0,0694
" I "	0,3748	0,2668	0,2700	0,1096
" Br $P(CH_3)_2\varphi$	0,2989	0,3475	0,3165	0,0695

On peut d'ailleurs remarquer que, si pour la liaison Ni-L, on a l'ordre :

$$Cl < Br < I,$$

pour la liaison L - X, on a l'ordre inverse. On peut alors rapprocher ce fait de la constance remarquable de la liaison Ni-P, que nous avons soulignée dans la première partie.

3° - Résonnance magnétique nucléaire du proton

Ici, l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées des déplacements chimiques, n'est pas bon. Nous avons calculé les déplacements chimiques pour les protons du méthyle xanthate de la série CH_3OCS_2 Ni X $P(C_6H_5)_3$, par rapport à $(CH_3OCS_2)_2$ Ni ; l'ordre est conservé, nous avons bien le classement :

$$I \geqslant Br > Cl$$

mais la formule (22) donne la valeur 13 cps pour CH_3OCS_2Ni Cl P $(C_6H_5)_3$, au lieu de 3,2 cps) et deux valeurs très voisines pour Br et I.

Pour la série CH_3OCS_2NiX P $CH_3(C_6H_5)_2$, X = Cl, Br, I, le calcul des déplacements chimiques des protons du CH_3 de la phosphine tertiaire, par rapport à la phosphine libre utilisée comme référence, fournit respectivement, les résultats suivants :

τ = 11,8 cps ; 11,3 cps ; 8,9 cps

Si on compare ces chiffres aux valeurs expérimentales du tableau VIII) c) de la première partie on remarque tout d'abord que l'ordre de grandeur est pratiquement respecté. Mais le classement par densité électronique croissante, n'est pas le même, il est inverse de celui que l'on a obtenu lors de l'étude expérimentale.

Ce résultat permet à la fois, de mesurer les limitations du domaine de validité de notre modèle, et d'en concevoir les causes. En effet, du point de vue expérimental, le phénomène en jeu semble bien être celui de la rétrocoordination. Nous avons vu qu'en présence d'un halogène, le pouvoir π accepteur de la phosphine, varie dans le sens :

$$Cl > Br > I,$$

c'est du moins la seule interprétation qu'il nous a semblé possible de donner aux résultats de RMN. Si maintenant nous revenons à notre modèle théorique, nous voyons que nous avons attribué aux orbitales π^* de la phosphine, responsables de la rétrocoordination, une énergie invariable.

Ainsi, l'effet π accepteur de la phosphine est quasiment invariable d'un complexe à l'autre, et l'effet σ donneur est prépondérant pour le classement ci-dessus. Si au contraire, nous avions utilisé des orbitales moléculaires pour la phosphine, dont les énergies soient dépendantes de la charge portée par la phosphine, il serait alors possible que l'effet π accepteur l'emporte sur l'effet σ donneur, pour le classement des halogènes selon leur intéraction avec la phosphine.

4° - Transitions électroniques

Nous donnerons comme exemple, le composé $C_2H_5OCS_2NiCl\ P(C_6H_5)_3$
Nous pouvons tout d'abord extraire les transitions à caractère d-d suivantes :

ν = 10 000 cm^{-1} f = 0,19

ν = 11 700 cm^{-1} f = 0,46

à rapprocher de la transition observée à 10 400 cm^{-1}, la seconde ayant un caractère dxz ⟶ dxy marqué.

Ensuite, nous avons les trois transitions :

dx^2-y^2 ⟶ dxy ν = 20 800 cm^{-1} f = 0,013 (exp. 19 400 cm^{-1})

dz^2 ⟶ dxy ν = 24 900 cm^{-1} f = 0,067 (exp. 20 800 cm^{-1})

dyz ⟶ dxy ν = 26 800 cm^{-1} f = 0,078 (exp. 24 200 cm^{-1})

Pour les autres transitions, l'accord est moins satisfaisant. On a :

$(C_2H_5OCS_2) \longrightarrow (C_2H_5OCS_2)^*$ ν = 34 500 cm^{-1} f = 0,44

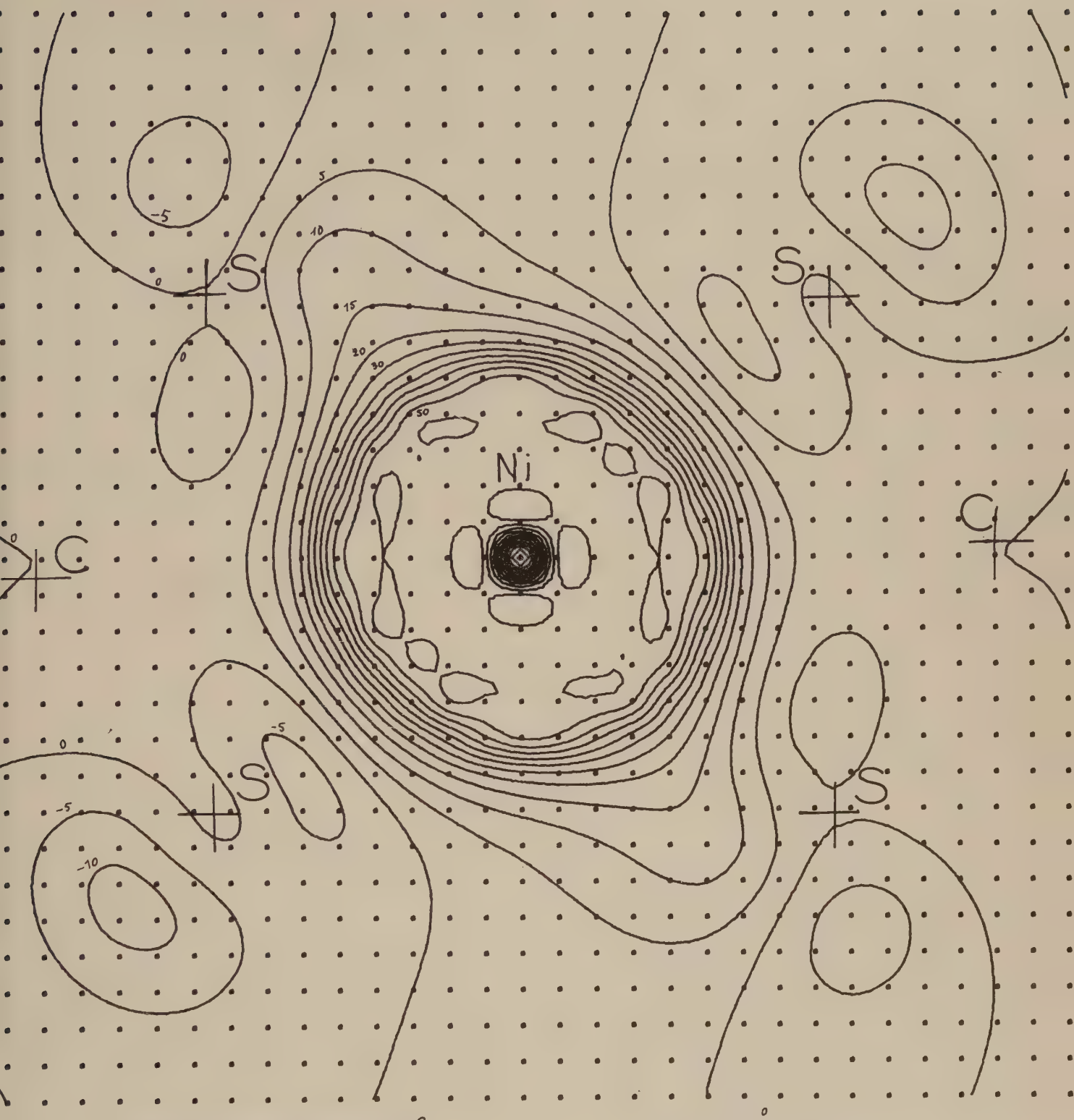
(exp. 26 400 cm^{-1})

Cl ⟶ Ni ν = 53 300 f = 0,011 (exp. 51 000 cm^{-1})

quant aux transitions $(C_2H_5OCS_2)$ ⟶ Ni, elles sont nombreuses et il est difficile de les séparer.

5 ° - Densités électroniques

Sur les figures 17, 18, 19, 20, nous donnons les courbes d'isodensité électronique (comme elles sont définies en B) V) 3°), pour les composés $(ROCS_2)_2Ni$ et $ROCS_2NiXP(C_6H_5)_3$, avec X = Cl, Br, I, la figure 21 représente en perspective, la surface de densité électronique pour le complexe $C_2H_5OCS_2$. Ni ClP $(C_6H_5)_3$.

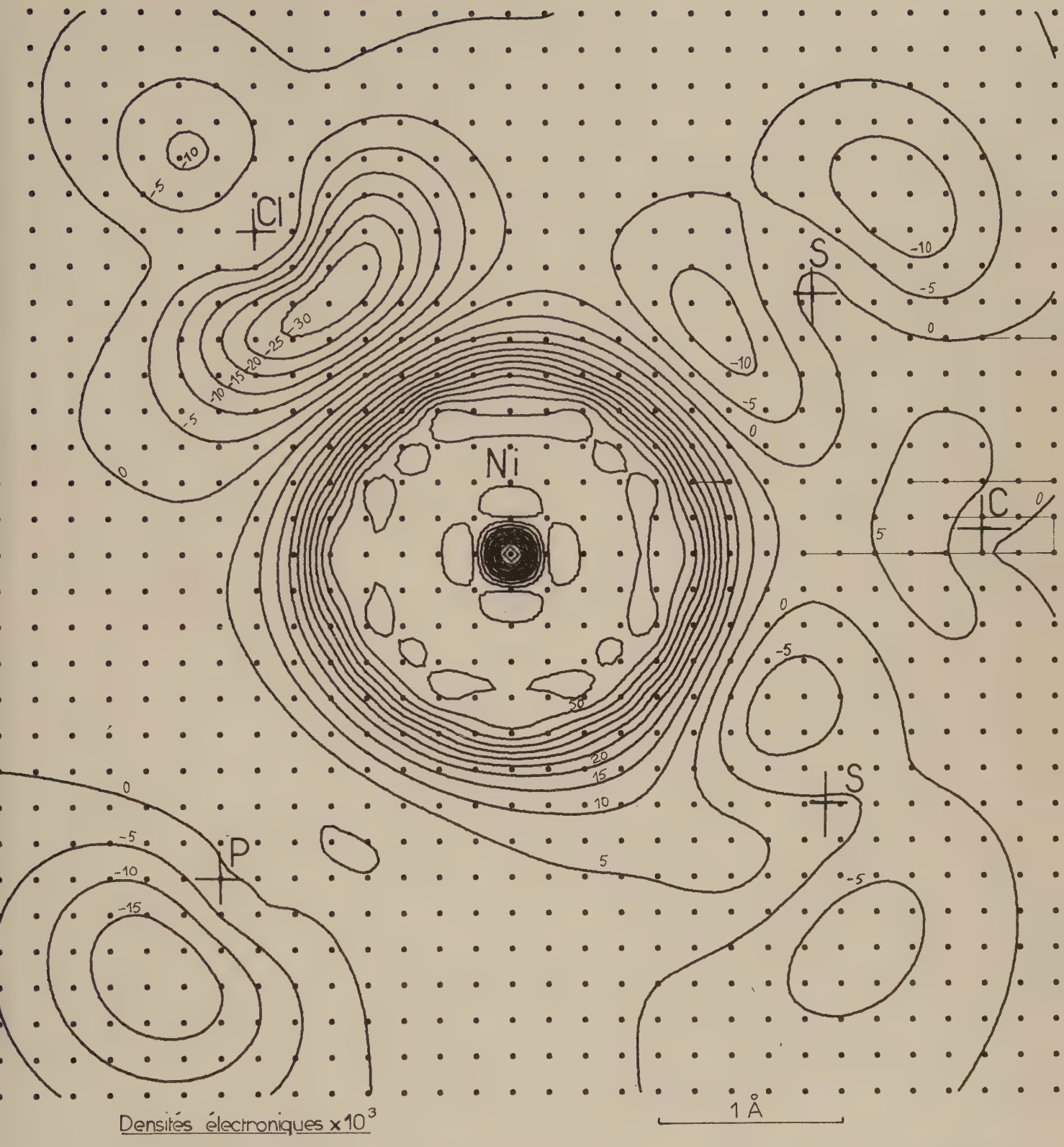


Densités électroniques x 10^3

1 Å

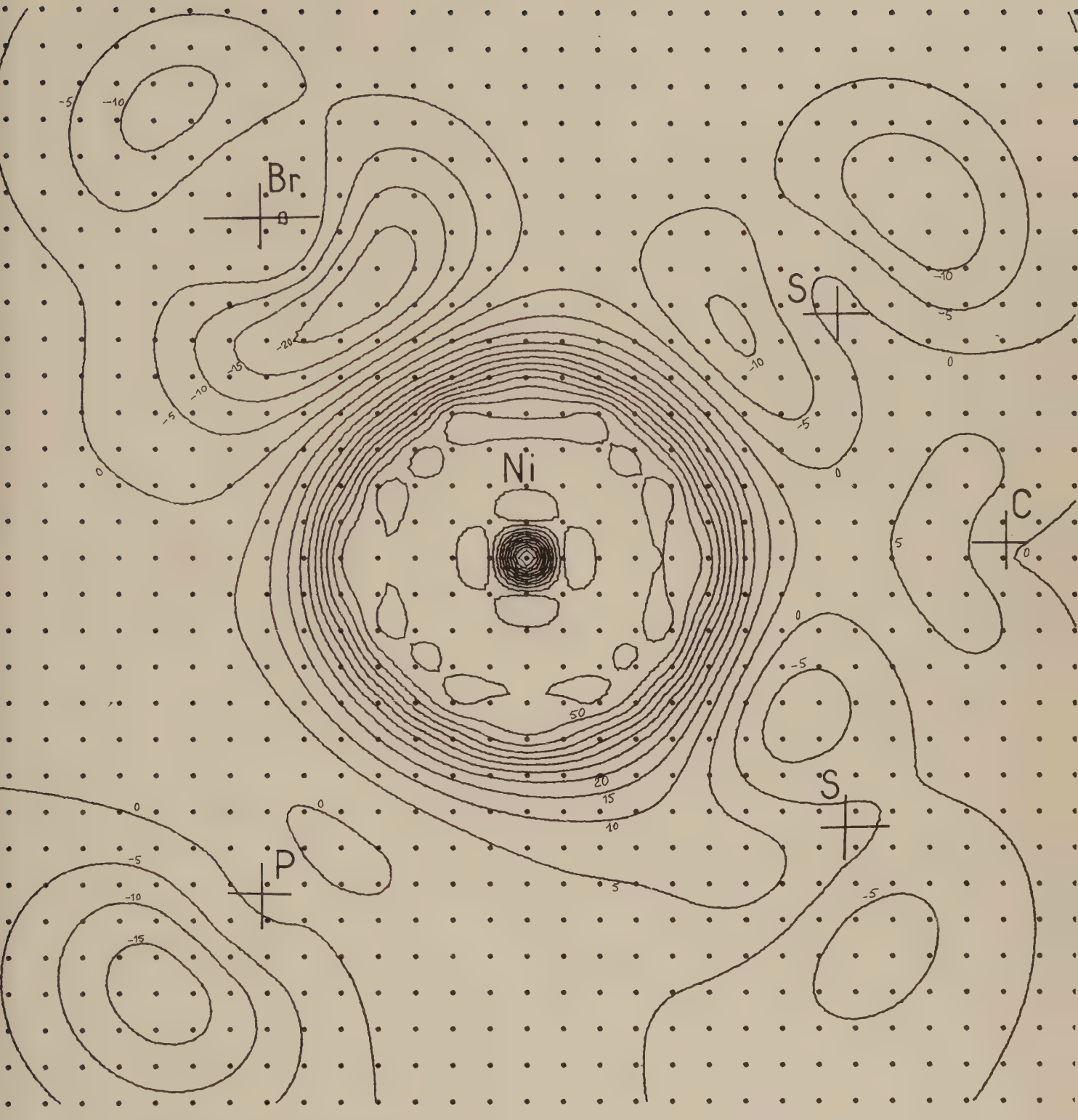
(CH3OCS2)2 NI

figure n°17



CH3OCS2 NI CL P(C6H5)3

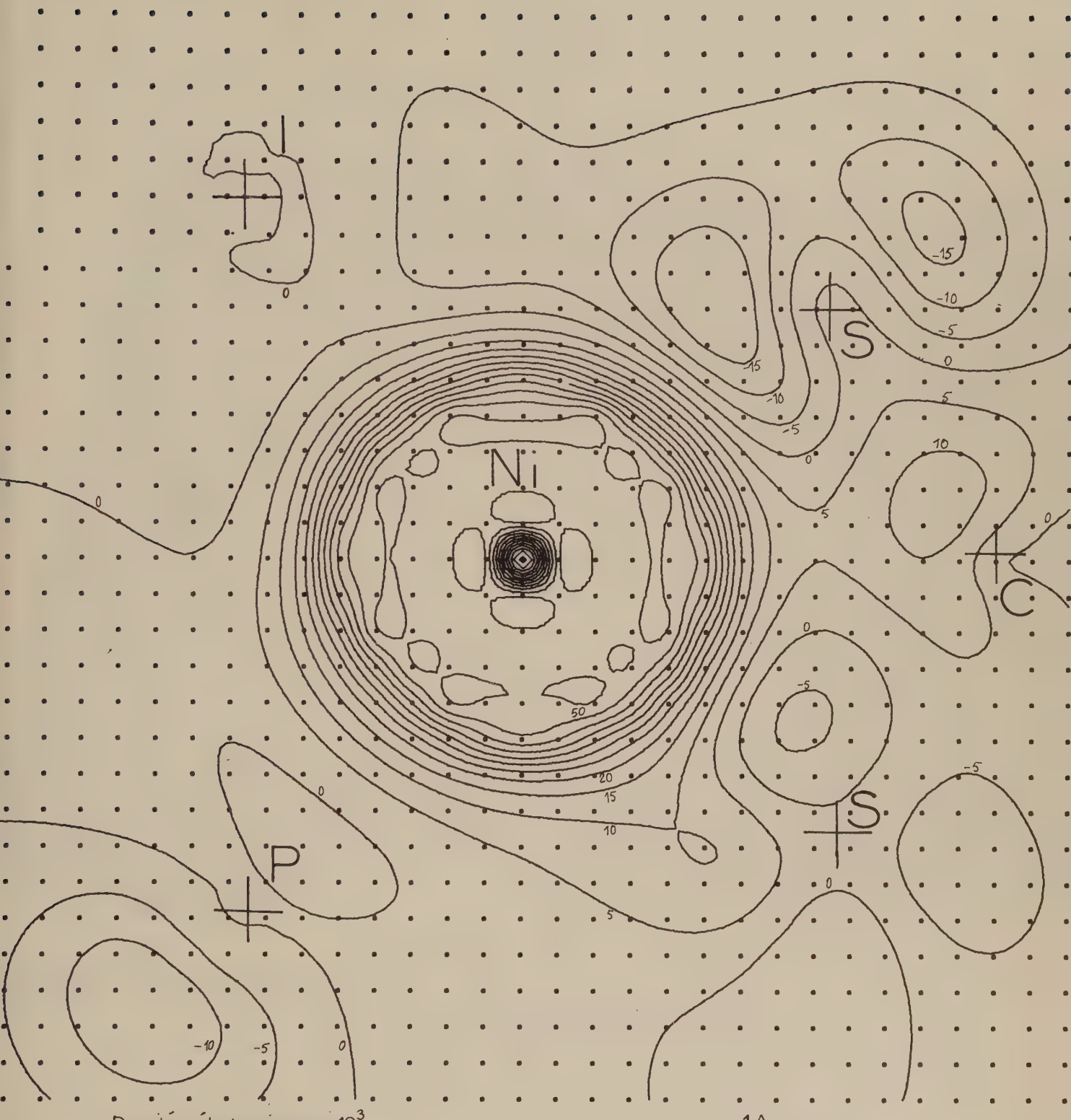
figure n°18



Densités électroniques x 10^3

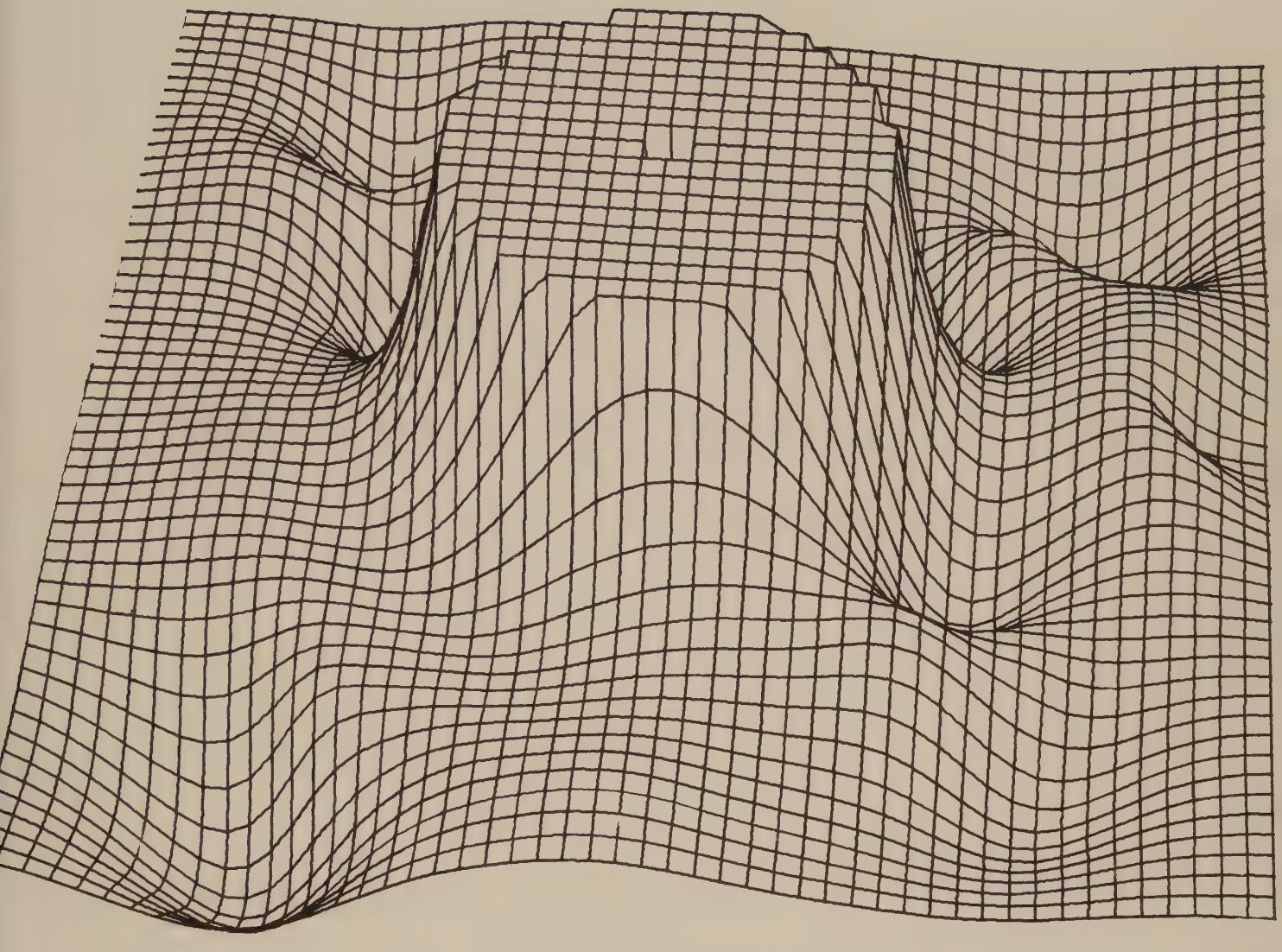
CH3OCS2 NI BR P(C6H5)3

figure n°19



CH3OCS2 NI I P(C6H5)3

figure n°20



CH3OCS2 NI CL P(C6H5)3
5/12/72 10.08.26.

figure n°21

CONCLUSION DE L'ETUDE THEORIQUE

Dans cette seconde partie, nous nous sommes efforcés de mettre au point, une méthode théorique, qui soit applicable à des cas pratiques, rencontrés en chimie de coordination et éventuellement en catalyse par complexes de coordination et nécessitant des temps de calcul numérique raisonnables. A la suite d'une étude bibliographique des méthodes de la chimie quantique, il est apparu que, si nous voulions effectivement satisfaire aux conditions ci-dessus, nous devions utiliser l'approximation des orbitales moléculaires de valence. En fait, nous avons choisi également de travailler dans le cadre de la théorie de Hückel étendue. Nous n'avons fait ici, que présenter les résultats de calculs portant sur des complexes de la famille des xanthates mixtes, en les comparant brièvement aux résultats expérimentaux décrits dans la première partie.

Nous réservons alors, pour la troisième partie de ce travail, l'évaluation et la critique de notre méthode théorique, confrontée à l'étude expérimentale.

TROISIEME PARTIE

STRUCTURE GEOMETRIQUE ET STRUCTURE ELECTRONIQUE DES HALOGENO-XANTHATO NICKEL PHOSPHINE EN SOLUTION

Dans cette dernière partie, nous avons tenté successivement, d'analyser les apports respectifs des méthodes de physico-chimie expérimentale et de chimie quantique moléculaire que nous avons utilisées, en soulignant les éléments communs ; de réaliser la synthèse des deux parties précédentes en vue de fournir la description la plus complète possible de nos complexes, comme nous l'avons annoncé au cours de l'introduction ; de nous livrer à une étude critique de ce travail afin d'évaluer la qualité de la structure des xanthates mixtes que nous proposons, ainsi que la fidélité de notre méthode théorique et les possibilités de son application à des problèmes typiques de la catalyse par complexes de coordination.

I - RESUME DES PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS SUR LES XANTHATES MIXTES

1° - Résultats expérimentaux

Nous allons adopter ici une présentation différente de celle qui a été proposée dans la première partie, dans laquelle il était plus traditionnel de classer nos résultats selon la méthode physico-chimique, dont ils sont issus et en les faisant immédiatement suivre de leur interprétation. Pour cette troisième partie, les faits saillants apparaîtront peut-être avec plus de relief, si nous divisons notre étude expérimentale en deux parties seulement. La première regroupe tous les résultats expérimentaux et leur interprétation, seulement lorsqu'elle est simple et immédiate. Nous pouvons donc considérer cet ensemble comme indiscutable, dans la mesure où notre technique opératoire est suffisamment précise et comme pouvant servir de base à une comparaison avec les résultats de calculs théoriques.

La seconde série regroupe toutes les conclusions auxquelles on doit aboutir si l'on tente d'interpréter les résultats de nos mesures expérimentales, dans le cadre des théories physico-chimiques qualitatives ou semi-quantitatives généralement admises en chimie de coordination.

Nous ne pouvons considérer ces conclusions comme absolument certaines, puisqu'elles reposent sur des théories très approchées et auxquelles on reconnaît nombre d'exceptions. Toutefois, et comme nous l'avons déjà fait remarquer, la cohérence interne de toute notre étude physico-chimique est une garantie de la valeur de notre argumentation. Enfin, nous verrons en détail plus loin, que l'étude théorique confirme encore de nombreux points.

Les données que nous pouvons considérer comme certaines, sont tout d'abord celles concernant la synthèse et la caractérisation de nos complexes en solution. Nous avons vu ensuite que les mixtes xanthates en solution sont monomères et diamagnétiques, ce qui ne laisse aucun doute quant à leur structure géométrique : elle ne peut être que plan-carré. Enfin, tous les spectres que nous avons enregistrés, nous ont fourni des fréquences que nous avons contrôlées en réalisant plusieurs spectres du même composé, en faisant varier les concentrations, en utilisant des solvants différents et, éventuellement, en travaillant sur des appareils différents.

En ce qui concerne l'interprétation des spectres, nous avons pu, en premier lieu, préciser la structure géométrique de certains de nos complexes en solution. Nous avons pu ainsi montrer que les dérivés du brome sont plan-carré trans et, malgré l'absence de données spectroscopiques équivalentes pour les dérivés du chlore et de l'iode, nous avons admis, par analogie, une structure semblable pour tous les xanthates mixtes.

La structure géométrique étant dès lors, complètement connue, au moins de façon qualitative, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux liaisons de coordinations. Nous avons pu étudier les variations des liaisons nickel-soufre, nickel-phosphore et nickel-halogène en fonction des différents paramètres R, X, L, qui caractérisent nos complexes $ROCS_2Ni\ XL$ Mais nous avons admis que les fréquences observées caractérisent bien les liaisons correspondantes : nous verrons qu'il est peut-être opportun de faire une restriction à ce sujet, pour la liaison nickel-phosphore. Nous avons également montré l'influence de ces même paramètres R, X, L sur la stabilité globale des complexes, en remarquant bien que cette stabilité ne tenait compte que des liaisons de coordination. Enfin, nous avons observé des variations locales de la densité électronique sur les protons des coordinats CH_3OCS_2 et $PCH_3\ (C_6H_5)_2$ en relation avec les substitutions sur L ou X. En particulier, nous pensons avoir montré l'influence de X sur le phénomène de rétrocoordination sur $PCH_3\ (C_6H_5)_2$.

2° - Résultats des calculs théoriques

Nous avons montré dans la seconde partie, que, dans l'état actuel des connaissances en chimie quantique moléculaire et surtout, compte tenu des performances des calculateurs électroniques les plus puissants, actuellement disponibles sur le marché, il n'est pas possible, pour les molécules

complexes que nous avons étudiées, d'envisager un calcul théorique faisant intervenir tous les électrons, ni même l'ensemble des électrons dits de valence. L'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques et d'orbitales moléculaires s'impose donc ici ; l'approche que nous avons développée dans ce cadre, au cours de notre étude théorique et qui s'insère dans le formalisme de la méthode de Hückel étendue, est une des voies actuellement possibles dans ce domaine. Dans ce paragraphe, nous résumons les résultats que l'on peut attendre de calculs de ce type.

Les résultats nets de nos calculs, fournissant théoriquement les énergies des orbitales moléculaires du complexe et la répartition électronique, sous la forme mathématique de valeurs propres et de vecteurs propres, ne sont pas directement utilisables. Pour revenir à une description physico-chimique des molécules, il est nécessaire d'appliquer cette première série de résultats, au calcul de grandeurs physiques, ou de quantités représentatives de grandeurs physiques.

Ainsi, nous avons calculé des indices de liaison afin de les corrèler aux fréquences de vibrations actives en infra-rouge. Nous avons aussi déterminé les fréquences de certaines transitions électroniques ainsi que les forces d'oscillateur correspondantes, pour les rapprocher des coefficients d'extinction molaires. Enfin, nous avons comparé les déplacements chimiques observés en RMN du proton, aux différences des populations des orbitales atomiques 1 s des atomes d'hydrogène correspondants.

Nous avons calculé d'autres grandeurs qui ne sont pas facilement accessibles à l'expérience, mais qui peuvent permettre de mieux concevoir les phénomènes chimiques de la coordination. Dans cette catégorie, nous trouvons en particulier, la configuration du métal et les charges formelles du métal et des coordinats et les populations de recouvrement entre les divers éléments de la base que nous utilisons (qui peuvent montrer quelles sont les orbitales responsables des liaisons). Enfin, nous avons obtenu des courbes d'iso-densité électronique différentielle et des surfaces correspondantes, dessinées en perspective. Du point de vue théorique, ces représentations graphiques n'apportent aucun élément nouveau, mais rappelons qu'elles ont une signification physique bien établie en mécanique quantique.

Nous pensons que telles représentations qui fournissent une excellente description des molécules, peuvent remplacer les schémas traditionnels de liaisons qui, rappelons le, sont impropres à décrire les phénomènes de coordination. En particulier sur les figures 17,18,19,20 et 21 de la seconde partie on peut apprécier les transferts électroniques qui interviennent dans la coordination.

3° - Comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes

Il est intéressant de signaler ici, que la structure plan-carré trans, a été confirmée par la méthode théorique, dans la mesure où des essais de calcul, en adoptant la géométrie plan-carré cis, ont fourni des résultats inconciliables avec l'expérience, en ce qui concerne les transitions électroniques dans la zone UV visible.

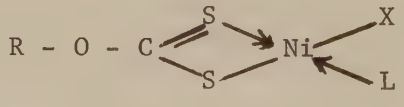
Par ailleurs, l'accord est satisfaisant pour les transitions électroniques et les coefficients d'extinction molaire et pour les fréquences infra-rouges comparées aux indices de liaison. En ce qui concerne la RMN du proton, l'accord n'est pas satisfaisant. Si, pour l'ion méthyle xanthate, les calculs ont permis au moins de respecter le classement expérimental pour la méthyl diphényl phosphine, l'ordre expérimental et, l'ordre théorique , sont inverses. Nous avons vu dans la seconde partie, que ce désaccord traduit pour notre modèle, l'impossibilité de décrire quantitativement le phénomène de rétrocoordination. Par conséquent, dans tous les complexes où l'effet σ donneur est plus important que l'effet π accepteur, notre modèle fournira une description correcte des phénomènes les plus importants, (ce qui est le cas pour nos complexes). Dans le cas au contraire, où l'effet π accepteur serait trop grand, il pourra se faire que notre modèle conduise à des résultats inacceptables ; mais ce cas est certainement le moins fréquent en chimie de coordination.

II - DESCRIPTION DES XANTHATES MIXTES DE NICKEL

Le paragraphe précédent, montre que l'accord est satisfaisant entre les mesures physiques et leur interprétation physico-chimique d'une part et les calculs théoriques d'autre part. Moyennant les restrictions concernant l'effet π accepteur, on peut admettre que notre méthode théorique permet effectivement de compléter les résultats expérimentaux et de confirmer ou au besoin préciser, les interprétations physico-chimiques obtenues sur une série de complexes. Ceci étant acquis, il est alors possible de proposer la description suivante de nos complexes mixtes.

En solution, les xanthates mixtes de nickel sont monomères et ont pour formule : $ROCS_2Ni\ XL$ (avec les notations que nous avons déjà précisées).

Leur structure spatiale peut être approximativement décrite par la forme plan-carré trans de la figure :



Si nous n'avons pas eu l'occasion de remettre en cause cette structure, du point de vue géométrique, la structure électronique qu'elle suppose est très insuffisante. Les liaisons ne peuvent être représentées d'une façon aussi localisée ; au contraire, au cours de l'étude physico-chimique, nous avons eu l'occasion de postuler une délocalisation électronique importante et c'est l'étude théorique qui a pleinement confirmé ce fait. En particulier, on a pu remarquer que les liaisons métal coordinat ne sont pas les seules à envisager : les liaisons halogène phosphore, sont loin d'être négligeables, puisqu'aussi bien elles sont comparables, en intensité, aux

liaisons métal-phosphore. Il est intéressant ici, de remarquer que la théorie permet d'expliquer la constance de la fréquence IR que nous avions attribuée à la liaison Ni-P et que nous devons considérer plutôt comme résultant des liaisons Ni-P et P-X ensemble.

On peut alors se représenter les diverses substitutions sur R, X et L de la manière suivante :

Substitution sur X :

L'halogène acquiert une charge négative d'autant plus importante qu'il est plus électronégatif, mais ce qui est remarquable est que, cet excès d'électrons ne provient guère du métal dont la charge (positive) reste faible. Ce gain d'électron se fait essentiellement aux dépends de la phosphine qui joue alors ce qu'on pourrait appeler un rôle de compensation par rapport à l'halogène. Ainsi, on est plus à même de comprendre les variations assez faibles de stabilité que nous avons rencontrées avec les complexes où X = Cl, Br, I. En fait, tout se passe comme si le nickel ne pouvait s'accomoder qu'avec deux anions semblables : l'ion xanthate d'une part et le système halogène plus phosphine d'autre part. On peut penser qu'il y a là un élément d'explication des difficultés expérimentales que nous avons rencontrées lors de tentatives de synthèse de complexes identiques dans lesquels L serait une amine. L'ensemble amine plus halogène, constituerait un pseudo-anion trop dissemblable de l'anion xanthate pour que le complexe soit stable.

Substitution sur L :

Ici, le rôle compensateur est joué par l'halogène. Si l'on classe les phosphines par pouvoir σ donneur croissant soit :

$$P(C_6H_5)_3 < PCH_3(C_6H_5)_2 < P(CH_3)_2 C_6H_5$$

dans les complexes correspondants on constate que c'est l'halogène qui acquiert l'excédent de charge négative le plus important. Finalement, le résultat observable, est une augmentation de la stabilité en fonction du caractère donneur de la phosphine.

Substitution sur R :

Cet effet est le plus faible. Il est presque insignifiant dans les bis xanthato nickel et, pour les complexes mixtes, son effet de stabilisation peut être représenté par la série :

$$CH_3 > C_2H_5 \# i\text{-}C_3H_7$$

III - ETUDE CRITIQUE DE NOTRE METHODE THEORIQUE

Nous n'aborderons pas la critique de nos résultats expérimentaux et de leur interprétation, notre but n'étant pas ici, de remettre en question les théories physico-chimiques en coordination. Par contre, nous allons passer en revue les principales faiblesses de notre modèle théorique.

Nous avons déjà signalé que la méthode de Hückel et les méthodes dérivées (Hückel étendue, Hückel étendue et itérative, etc...) ne pouvaient être déduites des principes de la mécanique quantique de façon très rigoureuse. On doit plutôt les considérer comme des simulations plus ou moins précise de méthodes exactes. En fait, il se trouve que dans de nombreux cas, une méthode de ce type donne des résultats comparables à ceux obtenus par une méthode plus rigoureuse et même parfois meilleurs. C'est souvent le cas lorsque les charges formelles des diférents atomes restent faibles, ce qui est sensiblement le cas dans nos complexes, surtout pour le métal.

Ce premier point étant acquis, le défaut essentiel de notre méthode provient du fait que nous avons traité différemment le métal et ses coordinats. En effet, nous avons adopté pour les énergies des orbitales 3d, 4s, et 4p (ou 4d, 5s et 5p) du métal une dépendante quadratique de sa charge et linéaire de sa configuration, tandis que les énergies des orbitales atomiques (ou moléculaires) des coordinats sont supposées invariables. Cette situation est très favorable au calcul, puisqu'elle réduit à trois le nombre des paramètres sur lesquels on doit obtenir la convergence et permet ainsi l'utilisation d'une méthode d'optimisation directe extrêmement rapide. Cette approche rend assez bien compte des interactions métal-coordinat et même coordinat-coordinat, comme on a pu le constater pour les phénomènes les plus importants. Mais d'autres effets comme la rétrocoordination, risquent d'être sous-estimés.

Un autre problème que nous n'avons pas encore soulevé jusqu'ici est celui du choix des orbitales moléculaires devant intervenir dans nos calculs. Il semble difficile d'établir un critère de sélection à priori. En fait, les critères qui président au choix des orbitales atomiques pour les électrons de valence, dans les calculs classiques (Hückel étendu CNDO etc...) sont assez arbitraires et ne semblent guère généralisables à des bases d'orbitales atomiques. Nous avons donc adopté les critères suivants :

- élimination des OM dont les coefficients CLOA correspondant à l'atome donneur- ou aux atomes donneurs - sont inférieurs à 0,1 (comme susceptibles d'une interaction faible avec le métal et les autres coordinats)

- seules sont retenues les OM dont les énergies sont comprises entre deux limites convenablement choisies (par exemple -0,5 et -0,1 unité atomique.

IV - AMELIORATION DU PROGRAMME CPX

1° - Version CPX1

L'arrivée récente à l'Institut Français du Pétrole, d'un nouvel ordinateur, nous a conduits à réviser notre programme. Dans une seconde version, que nous appelons CPX1 et qui est adaptée au CDC 7600, nous avons inclus la possibilité déjà évoquée, de permettre aux énergies des orbitales atomiques ou moléculaires des coordinats- selon le cas, de dépendre linéairement de sa charge. L'ancienne version reste possible (elle correspond à l'option 0) et constitue le point de départ du calcul plus élaboré (option 1). Ici, l'optimisation directe n'est plus possible, mais la méthode de relaxation que nous utilisons est assez rapide grâce à l'étape précédente qui fournit un excellent point de départ. Nous avons réalisé un premier calcul sur le bis (éthyle xanthato) nickel à titre d'exemple. Les données relatives à l'ion éthyle xanthate sont obtenues par deux calculs par la méthode Hückel itérative étendue, l'un pour $C_2H_5OCS_2$ et l'autre pour $C_2H_5OCS_2^-$.

On obtient, (après convergence à mieux que $0,5\ 10^{-4}$), la configuration du nickel :

9,0742	0,6851	0,2085
3d	4s	4p

ce qui donne une charge 0,0322 pour le nickel

et - 0,0161 pour les ions xanthate.

On voit ici que les charges sont nettement plus faibles que précédemment, ce qui est fréquemment le cas lorsqu'on utilise une méthode Hückel itérative.

2° - Autres possibilités d'extension

Comme prolongements de ce travail, on peut envisager d'inclure le calcul exact des termes non diagonaux d'énergie cinétique de façon analogue à ce qui a été fait dans la référence [39]. Il est également possible d'appliquer aux complexes la méthode de recherche de coefficients empiriques, que nous avons développée ailleurs (référence n° [55]). Enfin, du point de vue pratique, il serait intéressant d'inclure la possibilité de traiter les complexes bi-ou pluri-métalliques.

CONCLUSION GENERALE

Notre but était de mettre au point une méthode permettant d'étudier une classe assez large de complexes des métaux de transition, afin de fournir à la catalyse par complexes de coordination certains des renseignements qui lui manquent pour tenter d'élucider les mécanismes qui président à l'acte catalytique et qui ne sont pas accessibles à l'expérience en général. Notre tentative de contribution à l'avancement de la question, peut se résumer de la façon suivante.

En premier lieu, nous avons appliqué les techniques expérimentales les plus courantes à une famille assez étendue de complexes du nickel.

C'est ainsi que nous avons proposé une structure spatiale approximative de ces complexes en partant de données très simples (cryométrie et tonométrie, magnétisme). Ces premiers résultats ont ensuite été confirmés et enrichis par une série de mesures spectroscopiques, portant sur les solutions de nos complexes. Les spectres infra-rouge ont permis, en première approximation, d'analyser séparément les liaisons de coordination.

Les spectres UV visibles nous ont donné une idée de la répartition électronique au voisinage de l'atome de nickel et nous ont fourni des renseignements sur la stabilité des complexes. Enfin, la résonance magnétique nucléaire du proton caractérise les variations de la densité électronique sur les coordinats.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous appuyons sur une étude bibliographique des méthodes de la chimie quantique moléculaire pour mettre au point un programme de calcul des structures électroniques de complexes de tailles importantes, qui soit relativement simple et économique d'emploi. Nous avons veillé particulièrement à permettre par notre méthode, l'étude d'une grande variété de complexes, en particulier tous ceux dont le métal appartient à la première ou la seconde série des éléments de transition Enfin, nous donnons les résultats obtenus sur les halogéno-xanthato nickel phosphine, qui ont fait l'objet de l'étude physico-chimique de la première partie.

Enfin, nous avons montré dans la troisième partie, que notre méthode théorique permet à la fois, de reproduire la plupart des résultats expérimentaux de façon satisfaisante, moyennant certaines limites de validité que nous avons précisées et de dépasser la description classique, voir, de fournir une description imagée des complexes.

L'ensemble de ces résultats nous a conduits à penser que notre méthode peut s'appliquer de façon utile à l'étude de certains mécanismes catalytiques. Nous ne concevons pas cette étude comme une prévision à priori de l'activité d'un catalyseur, mais plutôt comme un complément important d'informations pour les données expérimentales, souvent insuffisantes dans ce domaine.

B I B L I O G R A P H I E

[1] - G.W. WATT , B.J.M c. CORMICK,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 898.

[2] - L.M. VENANZI,
J. Chem. Soc., 1958, 719.

[3] - R.G. HAYTER, F.S. HUMIEC,
Inorg. Chem., 1965, 4, 1701

[4] - A. TURCO, V. SCATTURIN, G. GIACOMETTI,
Nature, 1959, 183, 601.

[5] - M. FRANZINI, Z.
Kristallogr., 1963, 118, 393.

[6] - F. PEARSON, R.B. STASIAK,
Applied Spectroscopy, 1958, 12, 116.

[7] - G.W. WATT, B.J Mc. CORMICK, S
Spectrochim. Acta, 1965, 21, 753.

[8] - J. CHATT, L.A. DUNCANSON, L.M. VENANZI,
Nature, 1956, 177, 1042.

[9] - M.R. HUNT, A.G. KRÜGER, L. SMITH, G. WINTER,
Aust. J. Chem., 1971, 24, 53.

[10] - L. SACCONI,
Transition Metal Chemistry, M. Dekker, New-York, 1968, vol. 4.

[11] - C.J. BALLHAUSEN,
Introduction to ligand Field Theory, Mc Graw Hill, New-York, 1962.

[12] - HOUBEN WEYL,
Methoden der Organischen Chemie, Organische Phosphor Verbindengen,
vol 1, Georg Thieme Verlug, Stuttgart, 1963.

[13] - W.J. HICKINBOTTOM,
Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier Publishing Company,
London, 1954, Vol III.

[14] - C. BLEJEAN, J.L. CHENOT,
J. Inorg nucl. Chem, 1971, 33, 3166.

[15] - F.A. COTTON,
Application de la théorie des groupes à la chimie,
Donod Université, Paris, 1968.

[16] - P.M. BOORMAN, A.J. CARTY, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1968
4, 101.

[17] - J.A. EISELE,
Modern Quantum Mechanics with Application to Elementary Particule
Physics, Wiley Interscience, New-York, 1969.

[18] - R.P. FEYNMAN,
Quantum Electrodynamics, W.A. Benjamin Inc., New-York, 1962.

[19] - J.S. GRIFFITH,
Theory of Transition Métal Ions, Oxford University Press, London,
1961.

[20] - C.K. JORGENSEN,
J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 1571.

[21] - C.N.R. RAO,
UV Visible Spectroscopy and Chemical Applications, Butterworths,
London, 1967.

[22] - C.N.R. RAO, J. RAMACHANDRAN, A. BALASUBRAMANIAN,
Can. J. Chem., 1961, 39, 172.

[23] a) G. MAKI,
J. Chem. Phys, 1958, 28, 651.

[24] b) Idem, 1958, 29, 162.

c) Idem, 1958, 29, 1129.

[24] - H. SUHR,
Anwendungen der Kernmagnetishen Resonanz under Organishen Chemie,
Springer Verlag, Berlin, 1965.

[25] - J.A. POPLE, W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN,
High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw Hill, New-York 195

[26] - R. DAUDEL,
Les fondements de la chimie théorique, Gauthier Villars, Paris, 1956.

[27] - R. DAUDEL,
Structure électronique des molécules, Gauthier Villars, Paris, 1962.

[28] - R.S. MULLIKEN,
J. Chim. Phys., 1949, 46, 499.

[29] - A. VEILLARD, E. CLEMENTI,
Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1967, 7, 133.

[30] - I.G. CSZMADIA, H.C. HARRISON, J.W. MOSKOWITZ, B.T. SUTCLIFFE, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1966, 6, 191.

[31] - C.C.J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 69.

[32] - W.J. HEHRE, R.F. STEWART, J.A. POPLE, J. Chem. Phys., 1969, 51, 2657.

[33] - A. VEILLARD, Chem. Com., 1969, 1022.

[34] - A. VEILLARD, Chem. Com., 1969, 1427.

[35] - J. DEMYNCK, A. VEILLARD, G. VINOT, Chem. Phys. Letters, 1971, 10, 522.

[36] - I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS, Proc. Roy. Soc. (London), 1970, A 320, 1961.

[37] - I.H. HILLIER, V.R. SAUNDERS, Chem. Com., 1971, 642.

[38] - F.P. BILLINGSLEY, J.E. BLOOR, J. Chem. Phys., 1971, 53, 5178

[39] a) M.D. NEWTON, F.P. BOER, W.N. LIPSCOMB, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 2353.

b) D.B. BOYD, W.N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys, 1968, 48, 4955.

[40] - J.A. TOSSEL, W.N. LIPSCOMB, J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 1505.

[41] - R. DAUDEL, C. SANDORFY, Semi Empirical wawe-mechanical calculations on polyatomic molecules, Yale Univ. Press, New-York, 1971.

[42] a) R.D. BROWN, K.R. ROBY, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 1970, 16, 175.

b) Idem, 194

c) Idem, 279

[43] a) J.A. POPLE, D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, J. Chem. Phys., 1965, 43, S 129.

b) J.A. POPLE, G.A. SEGAL, idem, S 137

c) Idem, 1966, 44, 3289

d) D.P. SANTRY, G.A. SEGAL, idem, 1967, 47, 158

[44] - J. DEL BENE, H.H. JAFFE,
J. Chem. Phys., 1968, 48, 1807 (1er article d'une série)

[45] - R.J. BOYD, M.A. WHITEHEAD,
J. Chem. Soc. (D), 1972, 73.

[46] - D.R. DAVIES, G.A. WEBB,
Coord. Chem. Rev., 1971, 6, 95

[47] - G.C. ALLEN, D.W. CLACK,
J. Chem. Soc. (A), 1970, 2668.

[48] - R.L. FLURRY,
Theoret. Chim. Acta, 1971, 23, 11

[49] - J.A. POPLE, D.L. BEVERIDGE, R.A. DOBOSH,
J. Chem. Phys., 1967, 47, 2026.

[50] - N.C. BAIRD, M.J.S. DEWAR,
J. Chem. Phys., 1969, 50, 1262.

[51] - E. HÜCKEL, Z.
Z. Physik, 1930, 60, 423.

[52] - R. HOFFMANN,
J. Chem. Phys., 1963, 39, 1397.

[53] - L.C. CUSACHS, J.W. REYNOLDS,
J. Chem. Phys., 1965, 43, 5160.

[54] - G. BLYHOLDER, C.A. COULSON,
Theoret. Chim. Acta, 1968, 10, 316.

[55] - J.L. CHENOT,
Theoret. Chim. Acta, 1973, 28, 201.

[56] - R. REIN, N. FUKUDA, H. WIN, G. CLARKE, F.E. HARRIS,
J. Chem. Phys., 1966, 4743.

[57] - M. WOLFSBERG, L. HELMHOLZ,
J. Chem. Phys. 1952, 20, 837.

[58] - J.H. WILKINSON,
The Algebraic Eigenvalue Problem, Clarendon Press, Oxford 1967.

[59] - C.J. BALLHAUSEN, H.B. GRAY,
Molecular Orbital Theory, W.A. Benjamin, New-York, 1965.

[60] a)R.D. BROWN, B.H. JAMES, M.F. O'DWYER,
Theoret. Chim. Acta, 1970, 17, 264

[61] - D.M. BISHOP, A. MACIAS,
J. Chem. Phys., 1970, 53, 3515.

[62] a) R.S. MULLIKEN,
J. Chem. Phys., 1955, 23, 1033.

b) Idem, 1841.

c) Idem, 11, 2338

d) Idem, 2343.

[63] - I.H. HILLIER, J.F. WYATT,
Int. J. of Quantum Chem., 1969, 67.

[64] - R.L. FLURRY Jr,
Théoret Chim. Acta (Berl.), 1971, 23, 1.

[65] - G. BURNS
J. Chem. Phys., 1964, 41, 1521.

[66] a) J.W. RICHARDSON, W.C. NIEWPOORT, R.R. POWELL, W.F. EDGELL,
J. Chem. Phys., 1962, 36, 1057.

b) Idem, 1963, 38, 796.

[67] - H. BASCH, A. VISTE, H.B. GRAY
Theoret Chim. Acta (Berl.), 1966, 4, 367

[68] - H. BASCH, A. VISTE, H.B. GRAY,
Theoret Chim. Acta, 1966, 3, 32.

[69] - V.I. BARANOUSKIS, A.B. NIKOLSKIJ,
Theoret. i Eksper. Khim., 1967, 3, 527.

[70] - J. HINZE, H.H. JAFFE,
J. Chem. Soc, 1963, 1501.

[71] - J. VIGNES,
Etude et mise en oeuvre d'algorithmes de recherche d'un extremum d'une fonction de plusieurs variables, (thèse) Paris, 1969.

[72] - G. GARTON, D.E. HENN, H.M. POWELL, L.M. VENANZI,
J. Chem. Soc, 1963, 3625.

[73] - J.J. DALY,
J. Chem. Soc, 1964, 3799.

[74] - R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF, H. ORLOFF,
J. Chem. Phys. 1949, 17, 1248.

[75] a) H.H. JAFFE,
J. Chem. Phys. 1953, 21, 258.

b) H.H. JAFFE, G.O. DOAK,
J. Chem. Phys., 1953, 21, 196.

c) J.L. ROBERTS, H.H. JAFFE,
J. Chem. Phys., 1957, 27, 883.

ANNEXE N° 1

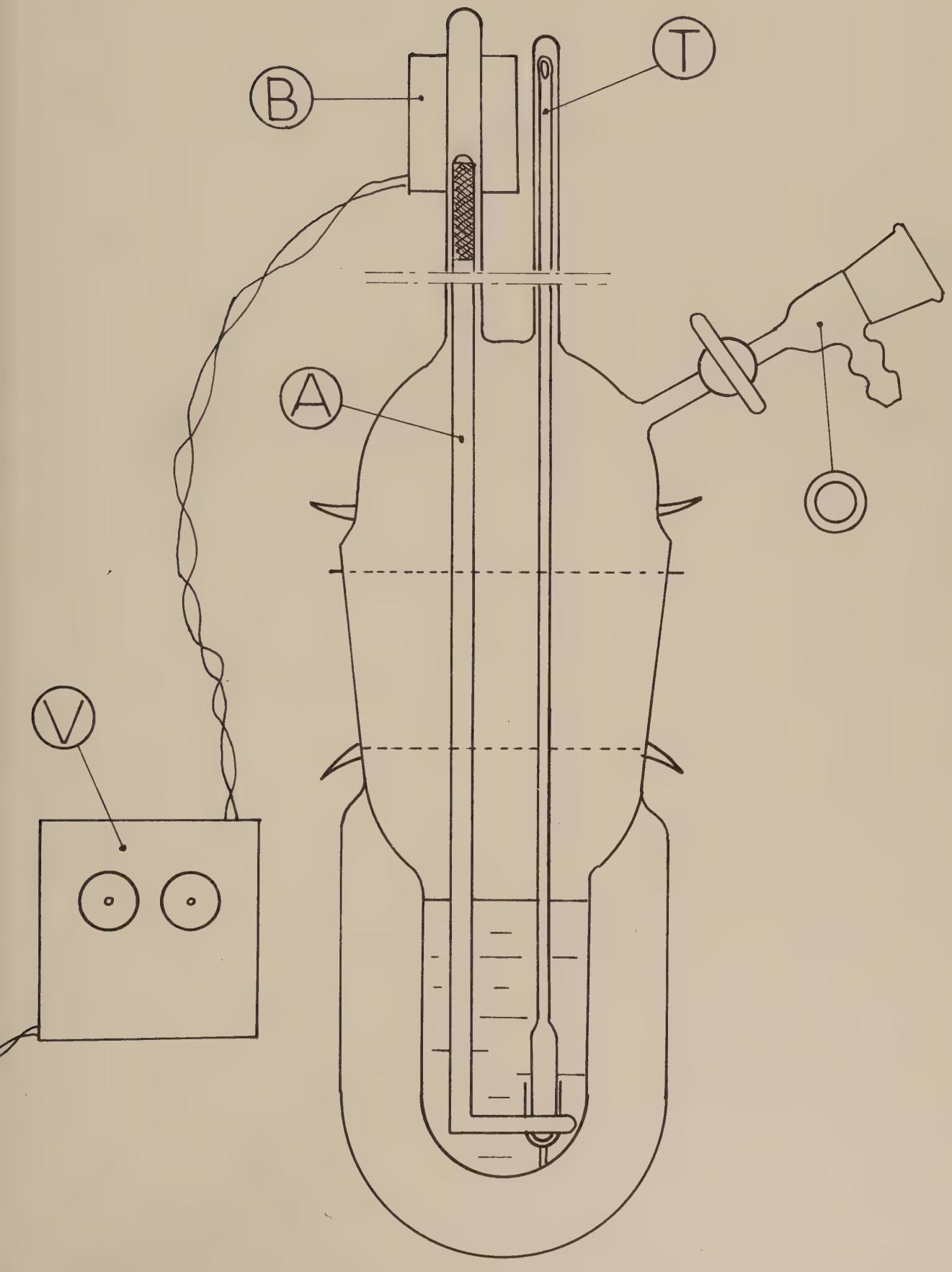
CRYOMETRIE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

L'appareil utilisé est représenté schématiquement sur la figure 22. L'orifice O permet de purger l'intérieur de l'appareil et de travailler sous argon U ; la solution étudiée, est introduite à l'aide d'une aiguille à transfert. L'agitation du liquide n'introduit aucune fuite : elle est réalisée grâce à la bobine B, alimentée par le variostat V et qui attire périodiquement le noyau de fer doux noyé dans la tige de l'agitateur A.

Le thermomètre est gradué en 1/50°c. Enfin, la double enceinte permet une descente en température assez lente, lorsqu'on utilise un mélange réfrigérant carboglace-acétone.

figure n°22

Cryométrie



ANNEXE N° 2

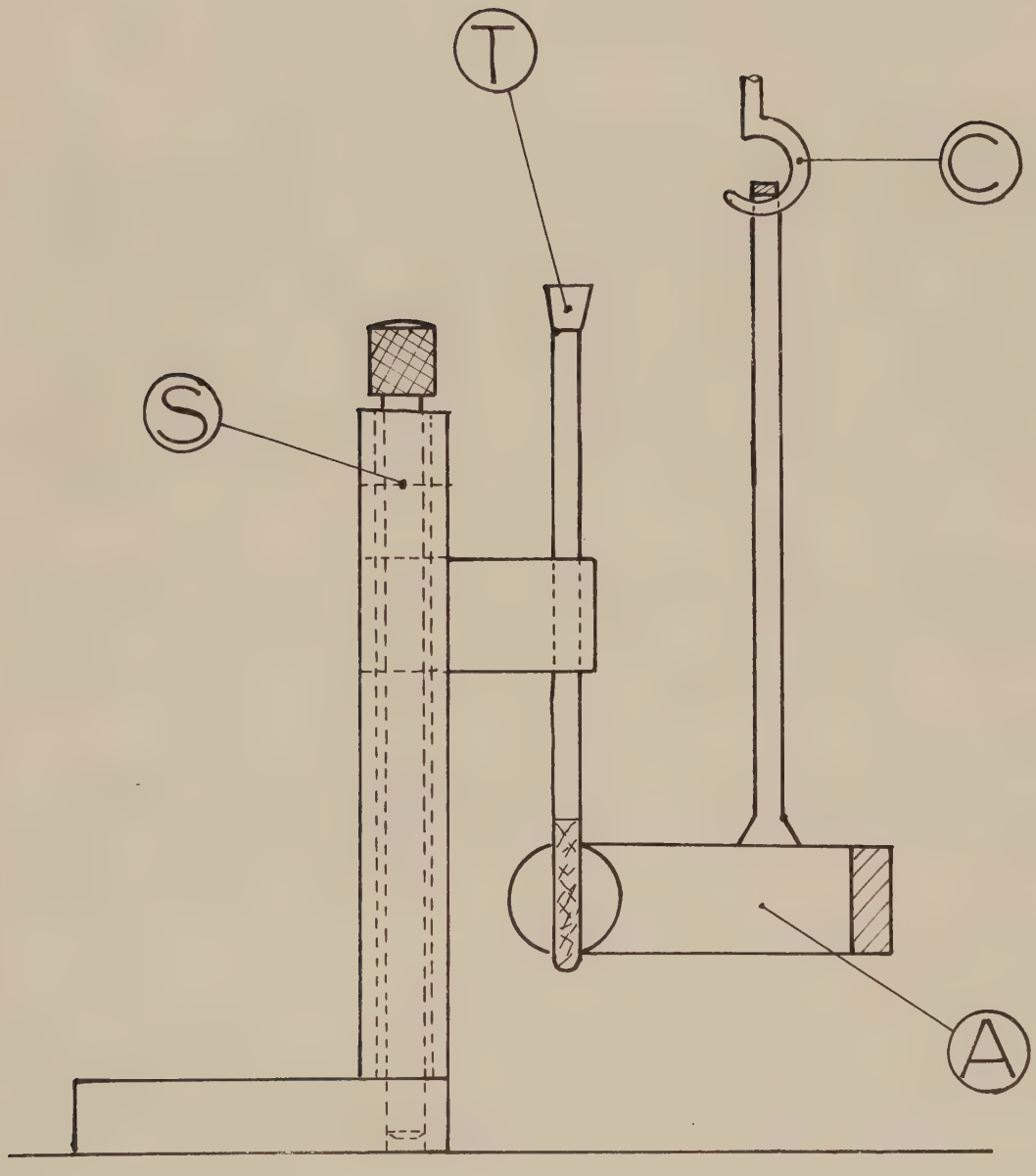
(Fig. 23)

BALANCE DE GOUY

L'échantillon étudié est placé dans un tube T en quartz, maintenu, par le support S (en matériau non magnétique), dans l'entrefert d'un petit aimant A, qui fournit un champ d'environ 4000-4500 gauss. Cet aimant est suspendu au crochet C d'une balance Netler (au 1/10g). La différence de poids est de l'ordre de plusieurs dizaines de mg pour une substance paramagnétique, dans les conditions où nous avons travaillé, ce qui permet de montrer que nos complexes sont bien diamagnétiques.

figure n°23

Méthode de Gouy



ANNEXE N° 3

SPECTROSCOPIE UV VISIBLE A BASSE TEMPERATURE

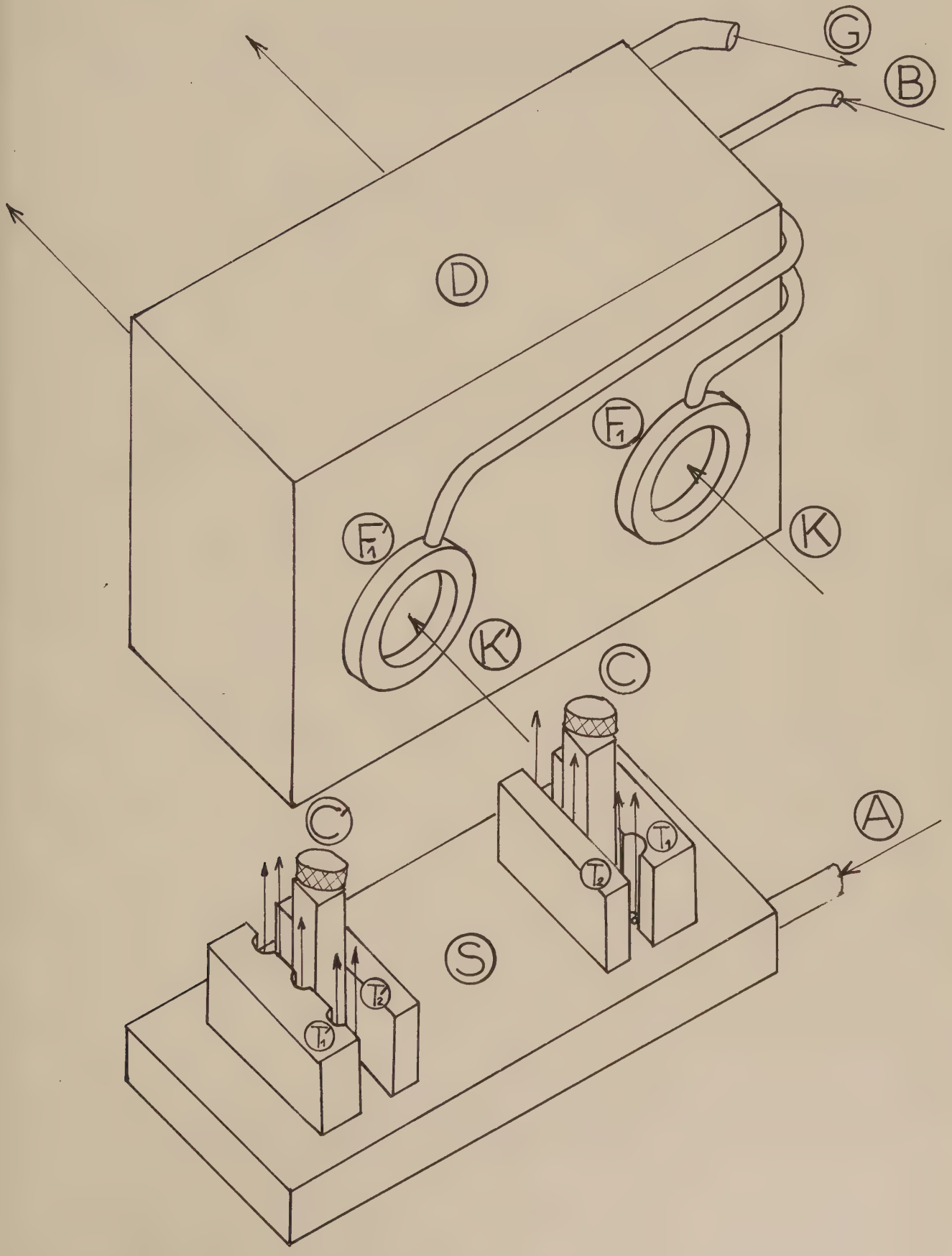
L'appareil a été conçu à l'I.F.P. afin de s'adapter au spectrophotomètre PERKIN ELMER 402. Il est réalisé en celloron et se compose de deux parties essentielles (fig. 24). Le socle S reçoit les cellules C et C' contenant respectivement la solution à analyser et le solvant pur comme référence. Le tuyau A permet l'arrivée du gaz régrigérant (azote desséché et traversant un serpentin plongé dans l'azote liquide). L'azote sort par les trous T_1, T_2, ... et T_1' , T_2', ... convergeant sur les cellules C et C' ce qui permet de refroidir les échantillons. Le couvercle D est fixé sur le socle au moyen de deux crochets amovibles E et E'. Les faisceaux lumineux K et K', issus du spectrographe traversant les fenêtres F_1 et F_1' puis les cellules C et C' et les fenêtres F_2 et F_2' (situées à l'arrière de l'appareil).

Chaque fenêtre F est formée de deux lames circulaires en quatz QI espacées d'environ 1 cm. La lame externe est réchauffée par un courant d'azote sec arrivant par B, ce qui évite la formation de givre qui absorberait toute la puissance lumineuse des rayons K et K'. Pour finir, le gaz réfrigérant est évacué à l'air libre par le tuyau G.

La température à l'intérieur de notre appareil est repérée à l'aide d'un couple thermoélectrique (soudure cuivre-constantan). Lorsque le débit gazeux est maintenu constant nous avons pu stabiliser la température à -150°c en une demi-heure environ, à la précision de mesure près (soit quelques degrés environ).

figure n°24

cellule UV a basse température



ANNEXE N° 4

CALCUL DE LA MATRICE DE RECOUVREMENT

Nous nous plaçons dans le cas où les deux atomes ont des orbitales s,p et d et nous notons :

$(s_a, s_b, \sigma) = S_1$

$(s_a, p_b, \sigma) = S_2$

$(p_a, s_b, \sigma) = S'_2$

$(s_a, d_b, \sigma) = S_3$

$(d_a, s_b, \sigma) = S'_3$

$(p_a, p_b, \sigma) = S_4$

$(p_a, p_b, \pi) = S_5$

$(p_a, d_b, \pi) = S_6$

$(p_a, d_b, \pi) = S_7$

$(d_a, p_b, \sigma) = S'_6$

$(d_a, p_b, \pi) = S'_7$

$(d_a, d_b, \sigma) = S_8$

$(d_a, d_b, \pi) = S_9$

$(d_a, d_b, \delta) = S_{10}$

La sous matrice de recouvrement S'^{AB} s'écrit alors dans le repère de la figure 15 de la seconde partie :

	s_b	px_b	py_b	pz_b	dz_b^2	dxz_b	dyz_b	$dx^2 y_b^2$	dxy_b
s_a	S_1			$-S_2$	S_3				
px_a		S_5				$-S_7$			
py_a			S_5				$-S_7$		
pz_a	S_2'			$-S_4$	S_6				
dz_a^2	S_3'			$-S_6$	S_8				
dxz_a		S_7'				$-S_9$			
dyz_a			S_7'				$-S_9$		
$dx^2-y_a^2$								S_{10}	
dz_a^2									S_{10}

Toutes ces intégrales peuvent être calculées grace au sous programme OVLAP (QCPE). Nous avons préféré utiliser les sous programmes AINTGS et BINTGS du programme CNINDO (QCPE) et les expressions explicites des intégrales de recouvrement calculées à partir d'orbitales s, p, d, données dans les références [74] , [75] . (Le gain de calcul est pratiquement divisé par deux.)

ANNEXE N° 5

METHODE DE CHOLESKY

(D'APRES LA REFERENCE [58])

SOIT A RESOUDRE L'EQUATION MATRICIELLE :

$$(H - \varepsilon S)\, X = 0$$

Si S est la matrice d'un produit scalaire (ce qui est le cas par définition), on peut montrer [58] qu'elle peut être décomposée sous la forme :

$$S = L\tilde{L}$$

où L est une matrice triangulaire inférieure,

soit $L =$

La décomposition précédente peut s'écrire :

$$\sum_{k=1}^{n} L_{ik} L_{jk} = S_{ij}$$

ou

$$\sum_{k=1}^{\max(i,j)} L_{ik} L_{jk} = S_{ij}$$

Cette dernière formule montre que L peut être très facilement calculé de proche en proche.

si maintenant, on pose :

$$Y = \tilde{L} X \qquad X = \tilde{L}^{-1} Y$$

l'équation initiale devient :

$$H \tilde{L}^{-1} Y - \varepsilon L Y = 0$$

ou $$L^{-1} H \tilde{L}^{-1} Y - \varepsilon Y = 0$$

soit, si on pose : $H' = L^{-1} H \tilde{L}^{-1}$

on obtient l'équation :

$$H' Y - \varepsilon Y = 0$$

qui est un problème classique de diagonalisation.

Notons que, L étant une matrice triangulaire, L^{-1} est très facile à calculer. Cette technique présente plusieurs avantages sur la méthode classique de Löwdin où l'on doit faire le changement :

$$H' = S^{-1/2} \, HS^{-1/2}$$

- L^{-1} est plus rapidement calculé que $S^{-1/2}$, qui demande une diagonalisation de S.
- il faut $\frac{n (n + 1)}{2}$ mémoires pour stocker L^{-1} au lieu de n^2 pour $S^{-1/2}$
- le calcul de H' nécessite $\frac{n (n + 1) (2 n + 1)}{3}$ multiplications au lieu de $\frac{n^2 (3 n + 1)}{2}$
- enfin, le retour à la base d'orbitales atomiques nécessite encore $\frac{n^2 (n + 1)}{2}$ multiplications au lieu de n^3.

ce qui fournit au total environ $\frac{7}{6} n^3$ multiplications, au lieu de $\frac{5}{2} n^3$ soit un gain d'un facteur 2 environ.

ANNEXE N° 6

CALCUL DES MOMENTS MONOCENTRIQUES

Ces moments sont de la forme : $M_{ab} = \int \phi_a \; t \; \phi_b$

où ϕ_a et ϕ_b sont des orbitales atomiques ayant le même centre et t est x, y, ou z.

1° - Calcul de la partie radiale :

Pour deux orbitales atomiques du type Slater, la partie radiale s'écrit :

$$\frac{1}{N_a} \quad \frac{1}{N_b} \int r^{n_a - 1} e^{-\zeta_a r} \; r \; r^{n_b - 1} e^{-\zeta_b r} \; r^2 \; dr$$

soit : $$\frac{1}{N_b} \quad \frac{1}{N_b} \quad \frac{(n_a + n_b + 1)!}{(\zeta_a + \zeta_b)^{n_a + n_b + 2}}$$

ou encore : $$\frac{(2\zeta_a)^{n_a + 1/2} \; (2\zeta_b)^{n_b + 1}}{(\zeta_a + \zeta_b)^{n_a + n_b + 2}} \quad \frac{(n_a + n_b + 1)!}{\left((2n_a)! \; (2n_b)!\right)^{1/2}}$$

2° - Calcul de la partie angulaire :

Le calcul est assez simple : on peut immédiatement éliminer un grand nombre de ces intégrales qui sont nulles par raison de symétrie, (règles de sélection). Les intégrales non nulles, sont les suivantes :

$$(s/\frac{x}{r}/p_x) = (s/\frac{y}{r}/p_y) = (s/\frac{z}{r}/p_z) = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

$$(p_z/\frac{z}{r}/d_z2) = \frac{2}{\sqrt{15}}$$

$$(p_x/\frac{x}{r}/d_z2) = (p_y/\frac{y}{r}/d_z2) = -\frac{1}{\sqrt{15}}$$

$$(p_z/\frac{x}{r}/d_{xz}) = (p_y/\frac{x}{r}/d_{xy}) = (p_x/\frac{x}{r}/d_x2 - y^2) =$$

$$(p_x/\frac{y}{r}/d_{xy}) = (p_y/\frac{y}{r}/d_x2 - y^2) = (p_z/\frac{y}{r}/d_{yz}) =$$

$$(p_x/\frac{z}{r}/d_{xz}) = (p_y/\frac{z}{r}/d_{yz}) = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

ANNEXE N° 7

LISTING DE CPX1

```
*DECK CPX1
      OVERLAY(CPX,0,0)                                                  CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C*************************************************************************CPX1
C*                                                                      *CPX1
C*        PROGRAMME DE CALCUL DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE              *CPX1
C*                                                                      *CPX1
C*        DE COMPLEXES DE TAILLE IMPORTANTE PAR LA METHODE S.C.C.O.     *CPX1
C*                                                                      *CPX1
C*        GENERALISEE AU CAS OU LA BASE COMPORTE A LA FOIS DES          *CPX1
C*                                                                      *CPX1
C*        ORBITALES ATOMIQUES ET DES ORBITALES MOLECULAIRES              *CPX1
C*                                                                      *CPX1
C*************************************************************************CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C     DEUX OPTIONS SONT PREVUES                                         CPX1
C                                                                       CPX1
C     OPTION 0 = LES VOIP DES COORDINATS SONT INDEPENDANTS DES CHARGES   CPX1
C                                                                       CPX1
C     OPTION 1 = CALCUL COMPLET SCCO AVEC DEPENDANCE LINEAIRE DES VOIP  CPX1
C     EN FONCTION DE LA CHARGE                                          CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C     LES METAUX SONT CEUX DE LA PREMIERE ET DE LA SECONDE SERIE DES    CPX1
C     ELEMENTS DE TRANSITION                                            CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C                              *********                                CPX1
C                     ************************************              CPX1
C                              *********                                CPX1
C                                                                       CPX1
C     LES DONNEES NECESSAIRES AUX CALCULS SONT DANS L ORDRE =           CPX1
C     CARTES 1 ET 2 = NOM DU COMPLEXE (FORMAT LIBRE)                    CPX1
C     CARTE 3                                                           CPX1
C     NUMERO ATOMIQUE DU METAL                                          CPX1
C     NOMBRE DE COORDINATS                                              CPX1
C     CHARGE DU COMPLEXE                                                CPX1
C     CONFIGURATION INITIALE                                            CPX1
C     OPTION CHOISIE                                                    CPX1
C     (FORMAT(3(I2,1X),4(F8.6,1X),I1))                                  CPX1
C                                                                       CPX1
C     LES DONNEES SUIVANTES SONT RELATIVES AUX COORDINATS               CPX1
C                                                                       CPX1
C     SUR UNE CARTE                                                     CPX1
C     NOMBRE D ATOMES                                                   CPX1
C     NOM DU COORDINAT                                                  CPX1

C     CHARGE                                                            CPX1
C     (FORMAT(I2,1X,A6,1X,I2))                                          CPX1
C                                                                       CPX1
C     SI LE COORDINAT EST UN ATOME UNIQUE LA CARTE SUIVANTE COMPORTE    CPX1
C     SON NUMERO ATOMIQUE                                               CPX1
C     SES COORDONNEES                                                   CPX1
C     FORMAT(2X,I2,3(3X,F12.7)))                                        CPX1
C                                                                       CPX1
C     SI LE COORDINAT EST UNE MOLECULE LA CARTE SUIVANTE COMPORTE       CPX1
C     LES COORDONNEES DE L ORIGINE DU REPERE LIE A CE COORDINAT         CPX1
C     (FORMAT(3(3X,F12.7)))                                             CPX1
C                                                                       CPX1
C     LES 3 CARTES SUIVANTES DONNENT LA MATRICE DE PASSAGE DU REPERE DU CPX1
C     COORDINAT AU REPERE DU COMPLEXE ( MEME FORMAT )                   CPX1
C                                                                       CPX1
C     SI LE COORDINAT CONSIDERE N INTERVIENT PAS POUR LA PREMIERE FOIS  CPX1
C     LES DONNEES SUIVANTES NE DOIVENT PAS ETRE REPETEES                CPX1
C                                                                       CPX1
C     SINON SUR LES CARTES SUIVANTES ON DOIT TROUVER                    CPX1
C     LES NUMEROS ATOMIQUES ET LES COORDONNEES (DANS LE REPERE DU COORDINAT) CPX1
C     DE CHACUN DES ATOMES DU COORDINAT                                 CPX1
C     (FORMAT(2x,I2,3(3X,F12.7)))                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C     CARTE SUIVANTE                                                    CPX1
C     NOMBRE D C.M. INTRODUITES DANS LE CALCUL (MAXIMUM 20)             CPX1
C     NOMBRE D ELECTRONS DE VALENCE                                     CPX1
C     NOMBRE D C.A. DU COORDINAT (MAXIMUM 100)                          CPX1
C     CHARGE DU COORDINAT                                               CPX1
C     (FORMAT(I2,2(2X,I3),2X,F4.1))                                     CPX1
C                                                                       CPX1
C     ENFIN SUR LES CARTES SUIVANTES                                    CPX1
C     ENERGIES DE L C.M. CONSIDEREE ET DE/DQ                            CPX1
C     FORMAT(21X,2(F13.9,6X)))                                          CPX1
C     IMPECIATEMENT SIUVIE DE SES COEFFICENTS C.L.O.A. (DANS LE         CPX1
C     REPERE LIE AU COMPLEXE)                                           CPX1
C     FORMAT(6F13.9)                                                    CPX1
C                                                                       CPX1
C     LA CONFIGURATION DE L ION METALLIQUE SUPPOSE LIBRE                CPX1
C     (FORMAT(3F4.1))                                                   CPX1
C                                                                       CPX1
C     SI L ON DESIRE FAIRE UN CALCUL DE LA DENSITE ELECTRONIQUE AUX     CPX1
C     NOEUDS D UN RESEAU PLAN,ON DOIT DONNER =                          CPX1
C     LE NOMBRE D INTERVALLES SUR L AXE U                               CPX1
C     LE NOMBRE D INTERVALLES SUR L AXE V                               CPX1
C     LES COORDONNEES DE L ORIGINE DU PLAN                              CPX1
C     LES COSINUS DIRECTEURS DE L AXE U ET LA LONGUEUR DES INTERVALLES   CPX1
C     SUR CET AXE                                                       CPX1
C     LES COSINUS DIRECTEURS DE L AXE V ET LA LONGUEUR DES INTERVALLES   CPX1
C     SUR CET AXE                                                       CPX1
C     (FORMAT(2I2,11F6.3))                                              CPX1
C     CE CALCUL PEUT ETRE FAIT DANS PLUSIEURS PLANS                     CPX1
C     DANS TOUS LES CAS LA CARTE SUIVANTE DOIT ETRE BLANCHE             CPX1

C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
C                              *********                                CPX1
C                     ************************************              CPX1
C                              *********                                CPX1
C                                                                       CPX1
C                                                                       CPX1
      PROGRAM MAIN(INPUT,OUTPUT,PUNCH,TAPE6=OUTPUT)                     CPX1
C                                                                       CPX1
      COMMON/MATR/SLHE(2011)                                            CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX    CPX1
      COMMON/MET2/AG(24)                                                CPX1
      COMMON/LIGAP/NN(19)                                               CPX1
      COMMON/LIGM1/N(200)                                               CPX1
      COMMON/LIGM2/X(1640)                                              CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      COMMON//IT,NL(3)                                                  CPX1
      COMMON/VARAUX/ABX(400)                                            CPX1
      COMMON/4/SQ3,SQ32                                                 CPX1
      COMMON/PICN0/PI(53,3)                                             CPX1
      COMMON/PICN1/AA(17,2,2),BB(17)                                    CPX1
      SQ3=SQRT(3.)                                                      CPX1
      SQ32=SQ3*.5                                                       CPX1
      CALL OVERLAY(3HCPX,1,0,1)                                         CPX1
      CALL OVERLAY(3HCPX,2,0,1)                                         CPX1
      CALL OVERLAY(3HCPX,3,0,1)                                         CPX1
      CALL OVERLAY(3HCPX,4,0,1)                                         CPX1
      STOP                                                              CPX1
      END                                                               CPX1
      BLOCK DATA                                                        CPX1
      COMMON/MATR/A(9,3,48),ZD(3,48),ZS(5,48),ZP(4,48),CD(3,48),        CPX1
     *CS(5,48),CP(4,48),RESTE(17652)                                    CPX1
      COMMON/PICN0/PI(53,3)                                             CPX1
      COMMON/PICN1/AA(17,2,2),BB(17)                                    CPX1
      DATA FI(1,1)/-.499884/,((PI(I,K),I=3,9),K=1,2)/                   CPX1
     S -.19775,-.34219,-.5167,-.71354,-.93954,-1.18832,-1.47446,        CPX1
     S -.1294,-.36756,-.30414,-.39094,-.4848,-.58049,-.68529/,          CPX1
     S ((PI(I,K),I=11,17),K=1,3)/                                       CPX1
     S -.18681,-.27908,-.41372,-.54495,-.68984,-.75956,-.9286,          CPX1
     S -.1089,-.16403,-.21802,-.28478,-.3718,-.42557,-.50303,           CPX1
     S -.0562,-.0643,-.0724,-.0754,-.1057,-.113,-.1256/,(PI(35,K),K=1,3)CPX1
     S/-.812,-.482,-.119/,(PI(53,K),K=1,3)/-.662,-.459,-.090/           CPX1
      DATA(AA(1,1,K),K=1,2)/13.6,24.60/                                 CPX1
      DATA (((AA(I,J,K),I=3,17),J=1,2),K=1,2)/                          CPX1
     S5.4,10.2,15.5,21.2,27.4,34.1,41.3,0.,5.22,8.92,12.62,16.32,20.02, CPX1
     S23.72,27.42,                                                      CPX1
     S 3.6,6.,8.6,11.4,14.4,17.6,21.,0.,3.04,4.94,6.83,8.72,10.61,12.5, CPX1
     S 14.39,                                                           CPX1
     S 4.3,8.9,14.,19.5,25.5,32.,39.,0.,3.89,7.59,11.18,14.66,18.03,    CPX1
     S 21.29,24.44,                                                     CPX1
     S 3.3,5.3,7.6,9.9,12.5,15.3,18.2,0.,1.82,3.82,5.70,7.6,9.48,11.38, CPX1
     S 13.26/                                                           CPX1
      DATA (BB(I),I=1,17)/27.18,0.,4.3,7.2,9.8,11.9,13.7,15.2,16.2,0.,  CPX1
     S 4.85,6.04,7.12,8.09,8.95,9.7,10.34/                              CPX1
      DATA(((A(I,J,K),I=1,9),J=1,3),K=22,25)/17.15,2*18.45,3*9.3,3*7.8, CPX1
     S60.85,77.85,76.75,50.4,58.5,55.0,35.6,2*48.9       ,              CPX1
     S27.4,44.6,55.4,48.6,57.2,66.,26.9,35.9,34.4,                      CPX1
     S15.8,2*14.,3*8.55,3*7.45,                                         CPX1
     S68.,87.,87.3,54.15,62.35,57.55,45.45,2*50.85,                     CPX1
     S31.4,51.4,61.4,51.,60.4,70.6,27.7,36.8,36.4,                      CPX1
     S14.75,2*9.75,3*8.05,3*7.25,                                       CPX1
     S74.75,95.55,96.95,57.55,66.85,60.45,47.55,2*52.85,                CPX1
     S35.1,57.5,67.7,53.2,63.3,74.7,28.4,37.8,38.1,                     CPX1
     S14.1,2*5.5,3*7.6,3*7.2,                                           CPX1
     S80.8,105.,106.,60.9,70.3,63.8,49.3,2*55.2,                        CPX1
     S38.6,64.1,74.3,55.3,65.9,78.3,29.2,38.8,39.4/                     CPX1
      DATA (((A(I,J,K),I=1,9),J=1,3),K=26,28)/3*13.8,3*7.35,3*7.3,      CPX1
     S86.2,101.5,101.9,83.85,73.05,67.35,50.8,2*57.8,                   CPX1
     S41.9,70.,81.2,57.3,68.3,81.4,29.9,39.7,40.3,                      CPX1
     S3*13.85,3*7.25,3*7.55,                                            CPX1
     S91.15,106.25,105.55,66.65,75.25,71.35,51.95,2*60.65,              CPX1
     S44.8,75.6,88.4,59.1,70.5,84.,30.7,40.7,40.8,                      CPX1
     S3*14.2,3*7.35,3*7.95,                                             CPX1
     S95.5,110.7,108.2,63.05,77.05,75.65,52.85,2*63.75,                 CPX1
     S47.6,80.9,95.9,60.8,72.3,86.,31.4,41.6,40.9/                      CPX1
      DATA (((A(I,J,K),I=1,9),J=1,3),K=40,43)/6.6,6.65,7.15,5.05,7.,8.1, CPX1
     S 5.4,2*7.5,  61.8,66.15,64.65,48.25,51.5,43.7,39.9,2*36.5,        CPX1
     S 33.1,45.8,54.6,50.2,56.,66.6,29.8,36.4,41.,                      CPX1
     S 5.4,5.65,7.2,4.45,4.1,7.85,4.35,2*5.75,  69.2,72.35,68.6,51.55,  CPX1
     S 58.1,44.55,43.45,2*40.05,  36.5,52.2,63.7,52.8,60.,71.3,31.,     CPX1
     S 38.2,44.5,                                                       CPX1
     S 4.6,4.85,7.1,4.,1.,6.95,3.6,2*4.,  75.5,78.15,73.1,54.7,66.3,    CPX1
     S 47.55,46.6,2*43.2,  42.3,62.6,72.4,55.,61.6,75.3,31.8,40.,48.,   CPX1
     S 4.15,4.25,7.05,3.55,-.7,5.65,3.15,2*4.05,  80.85,83.65,77.25,    CPX1
     S 58.05,71.3,51.35,49.35,2*45.95,  48.5,70.8,81.5,56.8,64.,78.5,   CPX1
     S 32.2,40.4,51.5/                                                  CPX1
      DATA (((A(I,J,K),I=1,9),J=1,3),K=44,46) /4.3,3.8,6.9,3.3,-1.6,4., CPX1
     S 3.05,2*4.75,84.8,88.9,81.7,61.2,74.9,56.2,51.55,2*48.15,         CPX1
     S 55.1,78.9,90.2,58.2,66.,81.,32.3,40.7,55.,                       CPX1
     S 5.05,3.4,6.7,3.25,-1.6,2.1,3.3,2*7.2,  87.35,94.2,86.5,64.15,76.8 CPX1
     S ,61.8,53.3,2*48.9,  62.1,86.7,98.8,59.3,67.8,83.,31.9,40.7,58.5, CPX1
     S 6.25,2*3.5,3.25,-.8,-.5,3.75,2*8.35,  88.85,98.4,100.2,67.15,    CPX1
     S 77.3,69.5,54.85,2*51.45,  69.5,94.7,101.4,66.,69.2,83.6,31.1,    CPX1
     S 40.2,62./                                                        CPX1
      DATA ((ZD(I,J),I=1,2),J=22,28) /4.55,1.40,  4.75,1.50,            CPX1
     S4.95,1.65,  5.15,1.70,  5.35,1.80,  5.55,1.9,  5.75,2./          CPX1
      DATA ((CD(I,J),I=1,2),J=22,28) /.4206,.7839,  .456,.752,          CPX1
     S.487E,.7205,  .514,.693,  .5366,.6678,  .555,.646,  .5683,.6292/  CPX1
      DATA ((ZS(I,J),I=1,4),J=22,28)/21.4,8.05,3.64,1.2,                CPX1
     S22.395,8.475,3.85,1.25,  23.39,8.9,4.06,1.3,  24.385,9.325,4.27,  CPX1
     S1.35,  25.38,9.75,4.48,1.4,  26.375,10.175,4.69,1.45,             CPX1

      S27.37,10.6,4.9,1.5/                                              CPX1
      DATA((CS(I,J),I=1,4),J=22,28) /-.02231,.07751,-.1985,1.0164,      CPX1
     S-.02186,.0755,-.1914,1.0152,  -.02145,.07366,-.1851,1.0142,       CPX1
     S-.0211,.072,-.1794,1.0133,  -.02078,.07052,-.1744,1.0125,         CPX1
     S-.02047,.0692,-.1697,1.0118,  -.02018,.06792,-.1657,1.0113/       CPX1
      DATA ((ZP(I,J),I=1,3),J=22,28) /8.8,3.31,.51,  9.25,3.525,.76,    CPX1
     S9.7,3.74,.51,  10.15,3.955,.79,  10.6,4.17,.51,  11.05,4.385,.83, CPX1
     S11.5,4.6,.51/                                                     CPX1
      DATA ((CP(I,J),I=1,3),J=22,28) /.00495,-.01823,1.00015,           CPX1
     S.01505,-.05479,1.00138,  .00341,-.012,1.00007,                    CPX1
     S.01245,-.04345,1.00086,  .00241,-.00818,1.00003,                  CPX1
     S.01091,-.03681,1.00061,  .00175,-.00574,1.00001/                  CPX1
      DATA ((ZD(I,J),I=1,3),J=40,46)/8.731,3.835,1.505,  9.068,4.080,   CPX1
     S 1.637,  9.404,4.542,1.901,9.738,4.9,2.094,  10.072,5.378,2.303,  CPX1
     S 10.404,5.542,2.398,  10.735,5.983,2.613/                         CPX1
      DATA ((ZS(I,J),I=1,5),J=40,46)/39.581,14.715,7.183,3.635,1.817,   CPX1
     S 40.579,15.111,7.409,3.786,1.889,  41.577,15.509,7.634,3.934,     CPX1
     S 1.956,  42.575,15.906,7.860,4.080,2.018,  43.573,16.304,8.087,   CPX1
     S 4.223,2.078,  44.571,16.703,8.313,4.365,2.135,  45.569,17.101,   CPX1
     S 8.540,4.506,2.190/                                               CPX1
      DATA ((ZP(I,J),I=1,4),J=40,46)/17.99,8.334,3.955,1.776,           CPX1
     S 18.481,8.611,4.14,1.852,  18.973,8.888,4.321,1.921,  19.465,     CPX1
     S 9.164,4.498,1.984,  19.957,9.441,4.673,2.043,  20.449,9.718,     CPX1
     S 4.845,2.099,  20.941,9.994,5.015,2.152/                          CPX1
      DATA (((CP(I,J),I=1,3),J=40,46)/-.2186,.6357,.5933,  -.2382,.6583, CPX1
     S .5673,  -.2611,.6097,.6097,  -.2790,.5933,.6241,                 CPX1
     S -.2986,.5573,.6642,-.3086,.5823,.6405,  -.3246,.5535,.6701/      CPX1
      DATA ((CS(I,J),I=1,5),J=40,46)/.0230,-.0836,.2144,-.4941,1.0930,  CPX1
     S .0235,-.0856,.2190,-.4958,1.0927,  .0230,-.0871,.2221,-.4946,    CPX1
     S 1.0916,  .0242,-.0881,.2240,-.4917,1.0899,  .0244,-.0887,.2250,  CPX1
     S -.4876,1.0879,  .0245,-.0892,.2255,-.4829,1.0858,  .0246,-.0894, CPX1
     S .2254,-.4774,1.0835/                                             CPX1
      DATA ((CP(I,J),I=1,4),J=40,46)/-.0643,.1369,-.3565,1.0522,        CPX1
     S -.1476,.1403,-.3562,1.0516,  -.0484,.1422,-.3530,1.0503,         CPX1
     S -.0489,.1431,-.3482,1.0486,  -.0492,.1432,-.3423,1.0467,         CPX1
     S -.0492,.1427,-.3359,1.0447,  -.0491,.1418,-.3289,1.0427/         CPX1
      END                                                               CPX1
      FUNCTION NQP(N)                                                   CPX1
      IF(N.LE.2) 10 , 20                                                CPX1
   10 NQP=1 $ GO TO 90                                                  CPX1
   20 IF(N.LE.10) 30,40                                                 CPX1
   30 NQP=2 $ GO TO 90                                                  CPX1
   40 IF((N.LE.18).OR.((N.GE.21).A.(N.LE.30))) 50,60                    CPX1
   50 NQP=3 $ GO TO 90                                                  CPX1
   60 IF((N.LE.36).OR.((N.GE.39).A.(N.LE.48))) 70,80                    CPX1
   70 NQP=4 $ GO TO 90                                                  CPX1
   80 NQP=5                                                             CPX1
   90 CONTINUE                                                          CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      FUNCTION ICORB(N)                                                 1 CPX1
      IF(N.LE.2) 10,20                                                  2 CPX1

   10 ICORB=1 $ GO TO 50                                                3 CPX1
   20 IF(N.LE.10) 30,40                                                 4 CPX1
   30 ICORB=4 $ GO TO 50                                                5 CPX1
   40 ICORB=9                                                           6 CPX1
   50 CONTINUE                                                          7 CPX1
      RETURN                                                            8 CPX1
      END                                                               9 CPX1
      FUNCTION IQC(N)                                                   1 CPX1
      IF(N.LE.2) 10,20                                                  2 CPX1
   10 IQC=N $ GO TO 120                                                 3 CPX1
   20 IF(N.LE.10) 30,40                                                 4 CPX1
   30 IQC=N-2 $ GO TO 120                                               5 CPX1
   40 IF(N.LE.18) 50,60                                                 6 CPX1
   50 IQC=N-10 $ GO TO 120                                              7 CPX1
   60 IF(N.LE.30) 70,80                                                 8 CPX1
   70 IQC =N-18 $ GO TO 120                                             9 CPX1
   80 IF(N.LE.36) 90,100                                               10 CPX1
   90 IQC=N-28 $ GO TO 120                                             11 CPX1
  100 IF(N.LE .48) 110,115                                             12 CPX1
  110 IQC=N-36 $ GO TO 120                                             13 CPX1
  115 IQC=N-46                                                         14 CPX1
  120 CONTINUE                                                         15 CPX1
      RETURN                                                           16 CPX1
      END                                                              17 CPX1
      SUBROUTINE EXPN( N,Z)                                             CPX1
      DIMENSION Z(1)                                                    CPX1
      IF(N.GT.1) GO TO 10                                               CPX1
      Z(1)=1.2                                                          CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   10 IF(N.GT.4) GO TO 20                                               CPX1
      Z(1)=.3*FLOAT(N)-.3                                               CPX1
      Z(2)=.25*FLOAT(N)-.25                                             CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   20 IF(N.GT.10) GO TO 30                                              CPX1
      Z(1)=.325*FLOAT(N)-.4                                             CPX1
      Z(2)=.325*FLOAT(N)-.625                                           CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   30 IF(N.GT.12) GO TO 40                                              CPX1
      Z(1)=.2*FLOAT(N)-1.3                                              CPX1
      Z(2)=.16666*FLOAT(N)-1.3                                          CPX1
      Z(3)=.08333*FLOAT(N)-.5833                                        CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   40 IF(N.GT.18) GO TO 50                                              CPX1
      Z(1)=.21667*FLOAT(N)-1.5                                          CPX1
      Z(2)=.21667*FLOAT(N)-1.95                                         CPX1
      Z(3)=.16667*FLOAT(N)-1.6333                                       CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   50 IF(N.GT.20) GO TO 60                                              CPX1
      Z(1)=.15*FLCAT(N)-2.175                                           CPX1
      Z(2)=.125*FLOAT(N)-1.975                                          CPX1
      Z(3)=.28333*FLOAT(N)-4.0167                                       CPX1
      RETURN                                                            CPX1
```

```
 60 IF(N.GT.36) GO TO 70
    Z(1)=.1625*FLOAT(N)-2.8
    Z(2)=.1625*FLOAT(N)-3.6375
    Z(3)=.125*FLOAT(N)-3.25
    RETURN
 70 IF(N.GT.54) CALL EXIT
    Z(1)=.13*FLOAT(N)-4.58
    Z(2)=.13*FLOAT(N)-5.25
    Z(3)=.1*FLOAT(N)-4.4
    RETURN
    END
    OVERLAY(CFX,1,0)
    PROGRAM LECTUR
    INTEGER QLIG
    COMMON/LICAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT
    COMMON/METT/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX
    COMMON/MATR/ABC(9,3,48),ZD(3,48),ZS(5,48),ZP(4,48),CZD(3,48),CZS(5
   *,48),CZP(4,48),RRT(7552),ALPHA(100,72),RTR(2800),EPSI(100)
    COMMON/METT2/DZD(3),DZS(5),DZP(4),CD(3),CS(5),CP(4)
    COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)
    COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),NBOA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)
   1 ,QLIG(8),ECRBL(72),DE(72)
    COMMON/LIGM2/NOAT(200),XYZQ(4,200),X(3,8),XX(3,3,8),LNID(2,200)
    DIMENSION XXX(3)
    DIMENSION NOM(16)
1030 FORMAT(3(I2,1X),4(F8.6,1X),I1)
1040 FORMAT(I3,1X,A6,1X,I2)
1050 FORMAT(2X,I2,4(3X,F12.7))
1055 FORMAT(I2,2X,I3,2X,I3,2X,F4.1)
1060 FORMAT(3(3X,F12.7))
1064 FORMAT(A9,2X,A10,F13.9,A6,F13.9,A10)
1065 FORMAT(6F13.9,2X)
1300 FORMAT(8A10)
2000 FORMAT(// * NATMET= *I2*   QMET= *F6.4*   NLIG= *I2*   NMET=*I1
    1* D*F6.4* S*F6.4* P*F6.4/ *   CHARGE DU COMPLEXE  *I2/*   OPTION C
    1HOISIE = *I1)
2050 FORMAT(//*  COORDINAT NO *I2,2X,A6,/*  NOMBRE D ATOMES *I2
    1*  CHARGE *I2)
2055 FORMAT(// * NCAT *I2*   XYZQ *4(3X,F12.7)*  NCP=*I1*   NB CRB=*
    1I3)
2060 FORMAT(//* NAT *I2*   AXYZQ *4(3X,F12.7)*   NCP=*I1*   NBORB=*I3)
2065 FORMAT(//* NOMBRE D ORBITALES MOLECULAIRES UTILISEES= *I2/
    1*  NOMBRE D ELECTRONS DE VALENCE = *I3/
    2*  NOMBRE D ORBITALES ATOMIQUES =*I3/
    3 * CHARGE DU COORDINAT QLIG=* F4.1)
2070 FORMAT(// * ORIGINE DES AXES DU LIGAND */ * OX= *F12.7*   OY= *
    A F12.7*  CZ= *F12.7)
2075 FORMAT(// * MATRICE DE PASSAGE DU REPERE DU LIGAND AU REPERE DU CO
    1MPLEXE */3(10X,3F12.7/))
2080 FORMAT(//10(1H ),A9,2X,A10,F13.9,10X,A6,F13.9/A10/)
2081 FORMAT(10(1H ,F10.7,2X))
2085 FORMAT(///* COORDONNEES ATOMIQUES APRES CONVERSION EN U.A.*)

2090 FORMAT(/3(5X,F12.7))
2100 FORMAT(// * IPOSBA(*I1*)= *I2)
2110 FORMAT(//* LIGAND NO *I2*   IPOSAT = *I2*   NBOM =*I2*   NBEV =*
    A I2*   NBOA =*I2*   IPOSOM =*I2)
2120 FORMAT(// * DIMENSION DE LA BASE D ORBITALES*IDIM= *I3)
2130 FORMAT(/* *A6)
2200 FORMAT(1H1)
2300 FORMAT(1H1,10(1H ),6A10/11(1H ),6A10////)
     READ 1300,NOM
     IF(NCP(1).EQ.10HFIN CALCUL) CALL EXIT
     PRINT 2300,NOM
     READ 1030,NATMET,NLIG,IQCPX,QMET,(DSP(I),I=1,3),IOPT
     NMET=NOP(NATMET)
     PRINT 2200
     PRINT 2000,NATMET,QMET,NLIG,NMET,(DSP(I),I=1,3),IQCPX,IOPT
     NTM=NMET-1
     NT1=NMET+1
     DO 2 K=1,NTM
     DZD(K)=ZD(K,NATMET)
  2  CD(K)=CZD(K,NATMET)
     DO 4 K=1,NT1
     DZS(K)=ZS(K,NATMET)
  4  CS(K)=CZS(K,NATMET)
     DO 6 K=1,NMET
     DZP(K)=ZP(K,NATMET)
  6  CP(K)=CZP(K,NATMET)
     DO 8 K=1,9
     A(K)=ABC(K,1,NATMET)
     B(K)=ABC(K,2,NATMET)
  8  C(K)=ABC(K,3,NATMET)
     I=6
     IDIM=9
     JPOSAT=0
     JPOSBA=9
     IPCM=0
 10  I=I+1
     READ 1040,NATLIG(I),NOMLIG(I),QLIG(I)
     PRINT 2200
     PRINT 2056,I,NOMLIG(I),NATLIG(I),QLIG(I)
     IF(NATLIG(I)-1) 20,20,30
 20  READ 1050 , NAT(I),(AXYZQ(J,I),J=1,4)
     NA=NAT(I)
     NAEV(I)=ICC(NA)
     IB=IDCRB(NA) $ NDA(1,I)=NQP(NA) $ NDA(2,I)=IB
     IPOSBA(I)=JPOSBA+1
     JPOSBA=JPOSBA+IB
     IDIM=IDIM+IB
     PRINT 2060,NAT(I),(AXYZQ(J,I),J=1,4),NDA(1,I),NDA(2,I)
     GO TO 190
 30  READ 1060,(X(I2,I),I2=1,3)
     PRINT 2070,(X(I2,I),I2=1,3)
     DO 100 I4=1,3

     READ  1060,(XX(I4,I3,I),I3=1,3)
100  PRINT 2075,(XX(I4,I3,I),I3=1,3)
     IF(I.GT.1) 81,85
 81  IF(NCMLIG(I).EQ.NOMLIG(I-1)) 82,85
 82  IPOSAT(I)=JPOSAT+1
     IPOSBA(I)=JPOSBA+1
     NBOA(I)=IX
     IDIM=IDIM+IB
     NBOM(I)=IB
     NBEV(I)=NBEV(I-1)
     QLIG(I)=QLIG(I-1)
     PRINT 2065,NBOM(I),NBEV(I),NBOA(I),QLIG(I)
     IP=IPCM+1
     IPOSOM(I)=IP
     IQ=IPCM+IB
     IPCM=IQ
     IW=NATLIG(I)
     JPOSAT=JPOSAT+IW
     JPOSBA=JPOSBA+IB
     DO 83 II=1,IW
     III=IPOSAT(I)+II-1
     II1=IPOSAT(I-1)+II-1
     NOAT(III)=NOAT(II1)
     LNID(1,III)=LNID(1,II1) $ LNID(2,III)=LNID(2,II1)
     DO 86 JJ=1,4
 86  XYZQ(JJ,III)=XYZQ(JJ,II1)
 83  PRINT 2055,NOAT(III),(XYZQ(JJJ,III),JJJ=1,4),LNID(1,III)
    1,LNID(2,III)
     DO 86 II=1,IB
     LL=IPOSOM(I-1)+II-1
     KK=IPOSOM(I)+II-1
     EORBL(KK)=EORBL(LL)
     DE(KK)=DE(LL)
     DO 86 JJ=1,IX
 86  ALPHA(JJ,KK)=ALPHA(JJ,LL)
     GO TO 190
 85  CONTINUE
     II=JPOSAT+1
     JJ=JPOSAT+NATLIG(I)
     IPOSAT(I)=II $ JPOSAT=JJ $ IPOSBA(I)=JPOSBA+1
     DO 90 K=II,JJ
     READ 1050,NOAT(K),(XYZQ(I1,K),I1=1,4)
     NAK=NCAT(K) $ LNID(1,K)=NQP(NAK) $ LNID(2,K)=IDORB(NAK)
 90  PRINT 2055,NOAT(K),(XYZQ(I1,K),I1=1,4),LNID(1,K),LNID(2,K)
     READ 1055,NBOM(I),NBEV(I),NBOA(I),QLIG(I)
     PRINT 2065,NBOM(I),NBEV(I),NBOA(I),QLIG(I)
     IB=NBCM(I) $ IX=NBOA(I) $ JPOSBA=JPOSBA+IB
     IDIM=IDIM+IB $ IP=IPCM+1 $ IPOSOM(I)=IP $ IQ=IPOM+IB $ IPOM=IQ
     PRINT 2080
     DO 140 II=IP,IQ
     READ 1064,AX1,AX2,EORBL(II),AX3,DE(II),AX4
     PRINT 2080,AX1,AX2,EORBL(II),AX3,DE(II),AX4

C
     CALL SSS(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0)

     DO 5 I=1,9
     DO 5 J=1,9
     T(I,J)=0.0
     F12(I,J)=0.
   5 SAF(I,J)=0.0
     DO 6 I=1,IDIM
     DO 6 J=1,I
   6 S(I,J)=S(J,I)=0.0
     IO=9
     DO 180 I=1,NLIG
     IF(NATLIG(I).EQ.1) GO TO 110
     NA=NATLIG(I)
     IQ=IPOSAT(I)-1
     IR=IPOSOM(I)
     IS=IR-1+NBOM(I)
     DO 10 K=1,3
     DO 10 L=1,3
  10 P(K,L)=XX(K,L,I)
     CALL MATRID
     IP=0
     DO 90 IAT=1,NA
     IC=IC+1
     IP=IP+1
     IF(NCAT(IC).EQ.1) GO TO 80
     DO 40 IOM=IR,IS
     DO 20 K=1,3
  20 Y(K)=ALPHA(IP+K,IOM)
     DO 30 K=1,3
     Z(K)=0.0
     DO 30 L=1,3
  30 Z(K)=Z(K)+F(K,L)*Y(L)
     DO 40 K=1,3
  40 ALPHA(IP+K,IOM)=Z(K)
     IP=IP+3
     IF(NOAT(IC).LE.10) GO TO 80
     DO 70 IOM=IR,IS
     DO 50 K=1,5
  50 Y(K)=ALPHA(IP+K,IOM)
     DO 60 K=1,5
     Z(K)=0.0
     DO 60 L=1,5
  60 Z(K)=Z(K)+D(K,L)*Y(L)
     DO 70 K=1,5
  70 ALPHA(IP+K,IOM)=Z(K)
     IP=IP+5
  80 CONTINUE
  90 CONTINUE
     DO 100 IOM=IR,IS
     IO=IO+1
 100 S(IO,IO)=EORBL(IOM)
     GO TO 170
 110 NO=MINO(3,NOA(1,I))

     NA=NAT(I)
     GO TO (120,140,120),NO
 120 DO 130 K=5,9
 130 S(IO+K,IC+K)=PI(NA,3)
 140 DO 150 K=2,4
 150 S(IC+K,IC+K)=PI(NA,2)
 160 S(IC+1,IC+1)=PI(NA,1)
     IO=IC+NDA(2,I)
 170 CONTINUE
 180 CONTINUE
     IX=1
     DO 190 I=1,72
     CALL MOVLEV(ALPHA(IX),ALEC(IX),100)
 190 IX=IX+100
     NLIG1=NLIG-1
     DO 260 I=1,NLIG1
     KI=1
     I1=I+1
     IF(NATLIG(I).GT.1) KI=2
     DO 260 J=$1,NLIG
     KJ=1
     IF(NATLIG(J).GT.1) KJ=2
     KIJ=2*(KI-1)+KJ
     II=I
     JJ=J
     GO TO (210,220,230,240),KIJ
 210 CALL SHAA
     GO TO 250
 220 CALL SHAM
     GO TO 250
 230 II=J
     JJ=I
     CALL SHAM
     GO TO 250
 240 CALL SHMM
 250 CONTINUE
 260 CONTINUE
     NN=1
     DO 340 I=1,NLIG
     IF(NATLIG(I).GT.1) GO TO 320
     II=I
     JJ=0
     CALL SHAA
     GO TO 330
 320 II=0
     JJ=I
     CALL SHAM
 330 CONTINUE
 340 CONTINUE
     PRINT 1000
1000 FORMAT(///*   S ET H SONT CALCULES*///)
     END
```

```
      SUBROUTINE SSS(S,ZAA,NAA,LAA,ZBB,NBB,LBB,R,KD,CC)                 CPX1
      DIMENSION RF(12),S(3),C(6,6)                                      CPX1
      COMMON/ALXINT/A(17),B(17)                                         CPX1
      IF(KD.NE.0) GO TO 40                                              CPX1
      CALL BINTGS(0,-1)                                                 CPX1
      RF(1)=1.                                                          CPX1
      DO 10 I=1,11                                                      CPX1
   10 RF(I+1)=RF(I)/FLOAT(I)                                            CPX1
      DO 20 N=1,6                                                       CPX1
   20 C(N,1)=C(N,N)=1.                                                  CPX1
      DO 30 N=3,6                                                       CPX1
      N1=N-1                                                            CPX1
      DO 30 K=2,N1                                                      CPX1
   30 C(N,K)=C(N-1,K-1)+C(N-1,K)                                        CPX1
      SQ3=SQRT(3.)*.5                                                   CPX1
      SQ54=SQRT(5.)*.25                                                 CPX1
      SQ154=SQRT(15.)*.25                                               CPX1
      SQ534=SQ54*3.                                                     CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   40 IF(NAA-NBE) 50,70,60                                              CPX1
   50 NA=NAA                                                            CPX1
      NB=NBE                                                            CPX1
      LA=LAA+1                                                          CPX1
      LB=LBE+1                                                          CPX1
      ZA=ZAA*R                                                          CPX1
      ZB=ZBE*R                                                          CPX1
      GO TO 80                                                          CPX1
   60 NA=NBE                                                            CPX1
      NB=NAA                                                            CPX1
      LA=LBE+1                                                          CPX1
      LB=LAA+1                                                          CPX1
      ZA=ZBE*R                                                          CPX1
      ZB=ZAA*R                                                          CPX1
      GO TO 80                                                          CPX1
   70 IF(ZAA.GE.ZBB) 50,60                                              CPX1
   80 IF(KD.NE.1) GO TO 90                                              CPX1
      P=.5*(ZA+ZB)                                                      CPX1
      PT=.5*(ZA-ZB)                                                     CPX1
      CALL BINTGS(P,NA+NB)                                              CPX1
      CALL BINTGS(PT,NA+NB)                                             CPX1
   90 NA2=2*NA+1                                                        CPX1
      NB2=2*NB+1                                                        CPX1
      RN=SQRT(ZA**NA2*ZB**NB2*RF(NA2)*RF(NB2))                          CPX1
      IF(CC.NE.0.) RN=RN*CC                                             CPX1
      NO=3*(LA-1)+LB                                                    CPX1
      S(1)=0.                                                           CPX1
      GO TO (100,200,500,300,400,700,600,800,900),NO                    CPX1
  100 NA1=NA+1                                                          CPX1
      NB1=NB+1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NE1                                                       CPX1
      DO 110 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
                                                                        CPX1
      DO 110 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
  110 S(1)=S(1)+X*C(NB1,KB)*B(KAB)*A(LAB)                               CPX1
      S(1)=S(1)*.5*RN                                                   CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  200 NA1=NA+1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NE                                                        CPX1
      DO 210 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
      DO 210 KB=1,NB                                                    CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
  210 S(1)=S(1)+X*C(NB,KB)*(B(KAB)*A(LAB)-B(KAB+1)*A(LAB+1))            CPX1
      S(1)=S(1)*SQ3*RN                                                  CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  300 NB1=NB+1                                                          CPX1
      NAE=NA+NE1                                                        CPX1
      DO 310 KA=1,NA                                                    CPX1
      X=-C(NA,KA)                                                       CPX1
      DO 310 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
  310 S(1)=S(1)+X*C(NB1,KB)*(B(KAB)*A(LAB)+B(KAB+1)*A(LAB+1))           CPX1
      S(1)=S(1)*SQ3*RN                                                  CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  400 S(2)=0.                                                           CPX1
      NAE=NA+NB                                                         CPX1
      DO 410 KA=1,NA                                                    CPX1
      X=-C(NA,KA)                                                       CPX1
      DO 410 KB=1,NB                                                    CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
      Y=)*C(NB,KB)                                                      CPX1
      S(1)=S(1)-Y*(B(KAB+2)*A(LAB+2)-B(KAB)*A(LAB))                     CPX1
  410 S(2)=S(2)+Y*(A(LAB+2)-A(LAB))*(B(KAB)-B(KAB+2))                   CPX1
      S(1)=S(1)*1.5*RN                                                  CPX1
      S(2)=S(2)*.75*RN                                                  CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  500 NA1=NA+1                                                          CPX1
      NB1=NB-1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NE1                                                       CPX1
      DO 510 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
      DO 510 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1

  510 S(1)=S(1)+X*C(NB1,KB)*(3.*(A(LAB)*B(KAB)+A(LAB+2)*B(KAB+2))-4.*   CPX1
     Z A(LAB+1)*B(KAB+1)-A(LAB+2)*B(KAB)-A(LAB)*B(KAB+2))               CPX1
      S(1)=S(1)*SQ54*RN                                                 CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  600 NA1=NA-1                                                          CPX1
      NB1=NB+1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NB1                                                       CPX1
      DO 610 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
      DO 610 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
  610 S(1)=S(1)+X*C(NB1,KB)*(3.*(A(LAB)*B(KAB)+A(LAB+2)*B(KAB+2))+4.*   CPX1
     Z A(LAB+1)*B(KAB+1)-A(LAB+2)*B(KAB)-A(LAB)*B(KAB+2))               CPX1
      S(1)=S(1)*SQ54*RN                                                 CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  700 S(2)=0.                                                           CPX1
      NB1=NB-1                                                          CPX1
      NAE=NA+NB1                                                        CPX1
      DO 710 KA=1,NA                                                    CPX1
      X=-C(NA,KA)                                                       CPX1
      DO 710 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
      Y=)*C(NB1,KB)                                                     CPX1
      S(1)=S(1)+Y*(3.*(A(LAB)*B(KAB)+A(LAB+3)*B(KAB+3))-A(LAB+1)*       CPX1
     Z B(KAB+1)-A(LAE+2)*B(KAB)-A(LAB)*B(KAB+2)-A(LAB+2)*B(KAB+2)       CPX1
     Z -A(LAB+3)*B(KAB+1)-A(LAB+1)*B(KAB+3))                            CPX1
  710 S(2)=S(2)+Y*((A(LAB+2)-A(LAB))*(B(KAB)-B(KAB+2))-(A(LAB+3)-       CPX1
     Z A(LAE+1))*(B(KAB+1)-B(KAB+3)))                                   CPX1
      S(1)=S(1)*SQ154*RN                                                CPX1
      S(2)=S(2)*SQ534*RN                                                CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  800 S(2)=0.                                                           CPX1
      NA1=NA-1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NE                                                        CPX1
      DO 810 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
      DO 810 KB=1,NB                                                    CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
      Y=X*C(NB,KB)                                                      CPX1
      S(1)=S(1)+Y*(3.*(A(LAB)*B(KAB)-A(LAB+3)*B(KAB+3))+A(LAB+1)*       CPX1
     Z B(KAB+1)-A(LAB+2)*B(KAB+2)-A(LAB+2)*B(KAB)-                      CPX1
     Z A(LAB)*B(KAB+2)+A(LAB+3)*B(KAB+1)+A(LAB+1)*B(KAB+3))             CPX1
  810 S(2)=S(2)+Y*((A(LAB+2)-A(LAB))*(B(KAB)-B(KAB+2))+(A(LAB+3)-       CPX1
     Z A(LAB+1))*(B(KAB+1)-B(KAB+3)))                                   CPX1
      S(1)=S(1)*SQ154*RN                                                CPX1
      S(2)=S(2)*SQ534*RN                                                CPX1
      RETURN                                                            CPX1
  900 S(2)=S(3)=0.                                                      CPX1
      NA1=NA-1                                                          CPX1
      NB1=NB-1                                                          CPX1
      NAE=NA1+NE1                                                       CPX1
      DO 910 KA=1,NA1                                                   CPX1
      X=-C(NA1,KA)                                                      CPX1
      DO 910 KB=1,NB1                                                   CPX1
      X=-X                                                              CPX1
      KAE=KA+KB-1                                                       CPX1
      LAE=NAB-KAB                                                       CPX1
      Y=)*C(NB1,KB)                                                     CPX1
      S(1)=S(1)+Y*(9.*(A(LAB+4)*B(KAB+4)+A(LAB)*B(KAB))-                CPX1
     Z 6.*(A(LAE+4)*B(KAB+2)+A(LAB+2)*B(KAB+4)+A(LAE+2)*B(KAB)+         CPX1
     Z A(LAE)*B(KAB+2))+4.*A(LAB+2)*B(KAB+2)+A(LAB+4)*B(KAB)            CPX1
     Z +A(LAB)*E(KAB+4))                                                CPX1
      S(2)=S(2)+Y*((A(LAE+2)-A(LAB))*(8(KAB)-B(KAB+2))+                 CPX1
     Z (A(LAP+4)-A(LAB+2))*(3(KAB+4)-B(KAB+2)))                         CPX1
  910 S(3)=S(3)+Y*(A(LAB+4)-2.*A(LAB+2)+A(LAB))*(B(KAB+4)-2.*B(KAB+2)+  CPX1
     Z B(KAE))                                                          CPX1
      S(1)=S(1)*.625*RN                                                 CPX1
      S(2)=S(2)*3.75*RN                                                 CPX1
      S(3)=S(3)*.9375*RN                                                CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      ENC                                                               CPX1
      SUBROUTINE AINTGS(X,K)                                            CPX1
      COMMON/ALXINT/A(17),B(17)                                         CPX1
      RX=1./X                                                           CPX1
      A(1)=EXP(-X)*RX                                                   CPX1
      RY=0.                                                             CPX1
      DO 10  I=1,K                                                      CPX1
      RY=RY+RX                                                          CPX1
   10 A(I+1)=A(I)*RY+A(1)                                               CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      ENC                                                               CPX1
      SUBROUTINE BINTGS(X,K)                                            CPX1
      COMMON/ALXINT/A(17),B(17)                                         CPX1
      DIMENSION FACT(17)                                                CPX1
      IF(K.GE.0) GO TO 6                                                CPX1
      FACT(1)=1.                                                        CPX1
      DO 5 I=1,16                                                       CPX1
    5 FACT(I+1)=FACT(I)*FLOAT(I)                                        CPX1
      RETURN                                                            CPX1
    6 IO=0                                                              CPX1
      ABSX=ABS (X)                                                      CPX1
      IF(ABSX.GT.3.) 120,10                                             CPX1
   10 IF(ABSX.GT.2.) 20,40                                              CPX1
   20 IF(K.LE.16) 120,30                                                CPX1
   30 LAST=15                                                           CPX1
      GO TO 140                                                         CPX1
   40 IF(ABSX.GT.1.) 50,70                                              CPX1
   50 IF(K.LE.7) 120,60                                                 CPX1

   60 LAST=12                                                           CPX1
      GO TO 140                                                         CPX1
   70 IF(ABSX.GT..5) 80,100                                             CPX1
   80 IF(K.LE.5) 120,90                                                 CPX1
   90 LAST=7                                                            CPX1
      GO TO 140                                                         CPX1
  100 IF(ABSX.GT..000001) 110,170                                       CPX1
  110 LAST=6                                                            CPX1
      GO TO 140                                                         CPX1

  120 EXPX=EXP (X)                                                      CPX1
      EXPMX=1./EXPX                                                     CPX1
      B(1)=(EXPX-EXPMX)/X                                               CPX1
      DO 130 I=1,K                                                      CPX1
  130 B(I+1)=(I*B(I)+(-1)**I*EXPX-EXPMX)/X                              CPX1
      GO TO 190                                                         CPX1

  140 DO 160 I=IO,K                                                     CPX1
      Y=0.                                                              CPX1
      DO 150 M=IO,LAST                                                  CPX1
  150 Y=Y+(-X)**M*(1-(-1)**(M+I-1))/(FACT(M+1)*(M+I+1))                 CPX1
  160 B(I+1)=Y                                                          CPX1
      GO TO 190                                                         CPX1

  170 DO 180 I=IO,K                                                     CPX1
  180 B(I+1)=FLOAT ((1-(-1)**(I+1)))/FLOAT (I+1)                        CPX1
  190 RETURN                                                            CPX1
      ENC                                                               CPX1
      SUBROUTINE MATRID                                                 CPX1
      COMMON/2/A(3,3),B(5,5),TQU(241)                                   CPX1
      COMMON/4/SQ3,SQ32                                                 CPX1
      B(1,1)=1.5*A(3,3)**2-0.5                                          CPX1
      B(1,2)=A(2,3)*A(3,1)*SQ3                                          CPX1
      B(1,3)=A(3,2)*A(3,3)*SQ3                                          CPX1
      B(1,4)=(A(3,1)**2+.5*A(3,3)**2-.5)*SQ3                            CPX1
      B(1,5)=A(2,1)*A(3,2)*SQ3                                          CPX1
      B(2,1)=A(1,3)*A(3,3)*SQ3                                          CPX1
      B(2,2)=A(3,1)*A(1,3)+A(1,1)*A(3,3)                                CPX1
      B(2,3)=A(1,2)*A(3,3)+A(3,2)*A(1,3)                                CPX1
      B(2,4)=2.*A(1,1)*A(3,1)+A(1,3)*A(3,3)                             CPX1
      B(2,5)=A(1,1)*A(3,2)+A(3,1)*A(1,2)                                CPX1
      B(3,1)=A(2,3)*A(3,3)*SQ3                                          CPX1
      B(3,2)=A(2,1)*A(3,3)+A(2,3)*A(3,1)                                CPX1
      B(3,3)=A(2,2)*A(3,3)+A(2,3)*A(3,2)                                CPX1
      B(3,4)=2.*A(2,1)*A(3,1)+A(2,3)*A(3,3)                             CPX1
      B(3,5)=A(2,1)*A(3,2)+A(2,2)*A(3,1)                                CPX1
      B(4,1)=(A(1,3)**2-A(2,3)**2)*SQ32                                 CPX1
      B(4,2)=A(1,1)*A(1,3)-A(2,1)*A(2,3)                                CPX1
      B(4,3)=A(1,2)*A(1,3)-A(2,2)*A(2,3)                                CPX1
      B(4,4)=A(1,1)**2-A(2,1)**2+0.5*(A(1,3)**2-A(2,3)**2)              CPX1
      B(4,5)=A(1,1)*A(1,2)-A(2,1)*A(2,2)                                CPX1
      B(5,1)=A(1,3)*A(2,3)*SQ3                                          CPX1
      B(5,2)=A(1,1)*A(2,3)+A(2,1)*A(1,3)                                CPX1
      B(5,3)=A(1,2)*A(2,3)+A(2,2)*A(1,3)                                CPX1
      B(5,4)=2.*A(1,1)*A(2,1)+A(1,3)*A(2,3)                             CPX1
      B(5,5)=A(1,1)*A(2,2)+A(1,2)*A(2,1)                                CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      ENC                                                               CPX1
      SUBROUTINE RETOUR(IA,IB)                                          CPX1
      COMMON/1/S(9,9),F(9,9)                                            CPX1
      COMMON/2/F(3,3),D(5,5),T(9,9),Q(9,9),U(9,9)                       CPX1
      DO 10 I=1,IB                                                      CPX1
      DO 10 J=1,IA                                                      CPX1
      Q(I,J)=0.0                                                        CPX1
      U(I,J)=0.                                                         CPX1
      DO 10 K=1,IB                                                      CPX1
      U(I,J)=U(I,J)+T(I,K)*F(K,J)                                       CPX1
   10 Q(I,J)=Q(I,J)+T(I,K)*S(K,J)                                       CPX1
      DO 20 I=1,IB                                                      CPX1
      DO 20 J=1,IA                                                      CPX1
      S(I,J)=0.0                                                        CPX1
      F(I,J)=0.                                                         CPX1
      DO 20 K=1,IA                                                      CPX1
      F(I,J)=F(I,J)+U(I,K)*T(J,K)                                       CPX1
   20 S(I,J)=S(I,J)+Q(I,K)*T(J,K)                                       CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      ENC                                                               CPX1
      SUBROUTINE REPERE(AX,BX,R,NA,NB)                                  CPX1
      COMMON/2/F(3,3),D(5,5),T(9,9),Q(9,9),U(9,9)                       CPX1
      DIMENSION AX(3),BX(3),X(3)                                        CPX1
 1000 FORMAT(1H ,20H* * *ERREUR!R=0* * *)                               CPX1
      T(1,1)=1.0                                                        CPX1
      DO 10 I=1,3                                                       CPX1
   10 X(I)=BX(I)-AX(I)                                                  CPX1
      R=SQRT(X(1)*X(1)+X(2)*X(2)+X(3)*X(3))                             CPX1
      IF(R.EQ.0.0) 20 ,30                                               CPX1
   20 PRINT 1000 $ CALL EXIT                                            CPX1
   30 IF((NA.EC.1).A.(NB.EQ.1)) GO TO 100                               CPX1
      DO 40 I=1,3                                                       CPX1
   40 P(I,3)=X(I)/R                                                     CPX1
      P(1,1)=0.0 $ S=SQRT(P(2,3)*P(2,3)+P(3,3)*P(3,3))                  CPX1
      IF(S.EQ.0.0) 50,60                                                CPX1
   50 P(2,1)=P(3,2)=1.0                                                 CPX1
      P(2,1)=P(2,2)=0.0                                                 CPX1
      GO TO 70                                                          CPX1
   60 P(2,1)=-P(3,3)/S $ P(3,1)=P(2,3)/S                                CPX1
   70 P(1,2)=P(2,3)*P(3,1)-P(3,3)*P(2,1)                                CPX1
      P(2,2)=-P(1,3)*P(3,1) $ P(3,2)=P(1,3)*P(2,1)                      CPX1
      DO 80 I=1,3                                                       CPX1
      DO 80 J=1,3                                                       CPX1
   80 T(I+1,J+1)=P(I,J)                                                 CPX1
      IF((NA.LT.3).A.(NB.LT.3)) GO TO 100                               CPX1
      CALL MATRID                                                       CPX1
      DO 90 I=1,5                                                       CPX1
```

```
      DO 90 J=1,5                                                       CPX1
   90 T(I+4,J+4)=D(I,J)                                                 CPX1
  100 RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE SABMM(NA,ZA,NB,ZB,R)                                   CPX1
      DIMENSION SS(4),C(3,3,3),ZA(3),ZB(3)                              CPX1
      COMMON/1/S(9,9),F(9,9)                                            CPX1
      NA=MINO(3,NA) $ NB=MINO(3,NB)                                     CPX1
      DO 1 I=1,NAA $ DO 1 J=1,NBB $ KD=MINO(I,J) $LA=I-1 $ LB=J-1       CPX1
      CALL SSS(SS,ZA(I),NA,LA,ZB(J),NB,LB,R,1,0.0)                      CPX1
      DO 1 K=1,KD                                                       CPX1
    1 C(K,J,I)=SS(K)                                                    CPX1
      N=3*(NAA-1)+NBB                                                   CPX1
      GO TO (90,80,70,60,40,20,50,30,10),N                              CPX1
   10 S(5,5)=S(6,6)=C(3,3,3)                                            CPX1
      S(7,7)=S(6,6)=-C(2,3,3)                                           CPX1
      S(5,5)=C(1,3,3)                                                   CPX1
   20 S(6,2)=S(7,3)=-C(2,3,2)                                           CPX1
      S(5,4)=C(1,3,2)                                                   CPX1
      IF(NAA.EQ.3) 30,40                                                CPX1
   30 S(2,6)=S(3,7)=C(2,2,3)                                            CPX1
      S(4,5)=-C(1,2,3)                                                  CPX1
   40 S(2,2)=S(3,3)=C(2,2,2)                                            CPX1
      S(4,4)=-C(1,2,2)                                                  CPX1
      IF(NAA.EQ.3) 50,60                                                CPX1
   50 S(3,5)=C(1,1,3)                                                   CPX1
   60 S(1,4)=C(1,1,2) $ GO TO(90,80,70),NBB                             CPX1
   70 S(5,1)=C(1,3,1)                                                   CPX1
   80 S(4,1)=-C(1,2,1)                                                  CPX1
   90 S(1,1)=C(1,1,1)                                                   CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE SMET(MU,N,R)                                           CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX    CPX1
      COMMON/MET2/DZD(3),DZS(5),DZP(4),CD(3),CS(5),CP(4)                CPX1
      DIMENSION S1(4)                                                   CPX1
      COMMON/1/S(9,9),F(9,9)                                            CPX1
      REAL MU(3)                                                        CPX1
      NT1=NMET+1                                                        CPX1
      NM=NMET-1                                                         CPX1
      NN=MINO(3,N)                                                      CPX1
      GO TO (80,50,10),NN                                               CPX1
   10 S(5,5)=S(6,6)=S(8,8)=0.                                           CPX1
      DO 20 I=1,NM                                                      CPX1
      NE=NMET                                                           CPX1
      IF((NMET.EQ.4).A.(I.EQ.1)) NE=NE-1                                CPX1
      CALL SSS(S1,DZD(I),NE,2,MU(3),N,2,R,1,CD(I))                      CPX1
      S(5,5)=S(5,5)+S1(1)                                               CPX1
      S(6,6)=S(6,6)-S1(2)                                               CPX1
   20 S(8,8)=S(8,8)+S1(3)                                               CPX1
      S(7,7)=S(6,6)                                                     CPX1
      S(9,9)=S(8,8)                                                     CPX1

      S(5,1)=0.0                                                        CPX1
      DO 30 I=1,NT1                                                     CPX1
      CALL SSS(S1,DZS(I),I,0,MU(3),N,2,R,1,CS(I))                       CPX1
   30 S(5,1)=S(5,1)+S1(1)                                               CPX1
      S(5,4)=S(6,2)=0.0                                                 CPX1
      DO 40 I=1,NMET                                                    CPX1
      CALL SSS(S1,DZP(I),I+1,1,MU(3),N,2,R,1,CP(I))                     CPX1
      S(5,4)=S(5,4)+S1(1)                                               CPX1
   40 S(6,2)=S(6,2)-S1(2)                                               CPX1
      S(7,3)=S(6,2)                                                     CPX1
   50 S(4,5)=S(2,6)=0.                                                  CPX1
      DO 55 I=1,NM                                                      CPX1
      NE=NMET                                                           CPX1
      IF((NMET.EQ.4).A.(I.EQ.1)) NE=NE-1                                CPX1
      CALL SSS(S1,DZD(I),NE,2,MU(2),N,1,R,1,CD(I))                      CPX1
      S(4,5)=S(4,5)-S1(1)                                               CPX1
   55 S(2,6)=S(2,6)+S1(2)                                               CPX1
      S(2,7)=S(2,6)                                                     CPX1
      S(4,1)=0.0                                                        CPX1
      DO 60 I=1,NT1                                                     CPX1
      CALL SSS(S1,DZS(I),I,0,MU(2),N,1,R,1,CS(I))                       CPX1
   60 S(4,1)=S(4,1)-S1(1)                                               CPX1
      S(4,4)=S(2,2)=0.0                                                 CPX1
      DO 70 I=1,NMET                                                    CPX1
      CALL SSS(S1,DZP(I),I+1,1,MU(2),N,1,R,1,CP(I))                     CPX1
      S(4,4)=S(4,4)-S1(1)                                               CPX1
   70 S(2,2)=S(2,2)+S1(2)                                               CPX1
      S(3,3)=S(2,2)                                                     CPX1
   80 S(1,5)=0.                                                         CPX1
      DO 85 I=1,NM                                                      CPX1
      NE=NMET                                                           CPX1
      IF((NMET.EQ.4).A.(I.EQ.1)) NE=NE-1                                CPX1
      CALL SSS(S1,DZD(I),NE,2,MU(1),N,0,R,1,CD(I))                      CPX1
   85 S(1,5)=S(1,5)+S1(1)                                               CPX1
      S(1,1)=0.0                                                        CPX1
      DO 90 I=1,NT1                                                     CPX1
      CALL SSS(S1,DZS(I),I,0,MU(1),N,0,R,1,CS(I))                       CPX1
   90 S(1,1)=S(1,1)+S1(1)                                               CPX1
      S(1,4)=0.0                                                        CPX1
      DO 100 I=1,NMET                                                   CPX1
      CALL SSS(S1,DZP(I),I+1,1,MU(1),N,0,R,1,CP(I))                     CPX1
  100 S(1,4)=S(1,4)+S1(1)                                               CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE FAA(NJJ,NII)                                           CPX1
      COMMON/1/S(9,9),F(9,9)                                            CPX1
      FX(I,J)=S(I,J)*(1.-.5*ABS(S(I,J)))                                CPX1
      NI=MINO(3,NII)                                                    CPX1
      NJ=MINO(3,NJJ)                                                    CPX1
      NIJ=3*(NI-1)+NJ                                                   CPX1
      GO TO (90,60,50,80,40,30,70,20,10),NIJ                            CPX1
   10 F(9,9)=F(8,8)=FX(9,9)                                             CPX1

      F(7,7)=F(6,6)=FX(7,7)                                             CPX1
      F(5,5)=FX(5,5)                                                    CPX1
   20 F(6,2)=F(7,3)=FX(6,2)                                             CPX1
      F(5,4)=FX(5,4)                                                    CPX1
      IF(NJ.NE.3) GO TO 40                                              CPX1
   30 F(2,6)=F(3,7)=FX(2,6)                                             CPX1
      F(4,5)=FX(4,5)                                                    CPX1
   40 F(2,2)=F(3,3)=FX(2,2)                                             CPX1
      F(4,4)=FX(4,4)                                                    CPX1
      IF(NJ.NE.3) GO TO 60                                              CPX1
   50 F(1,5)=FX(1,5)                                                    CPX1
   60 F(1,4)=FX(1,4)                                                    CPX1
      GO TO (90,80,70),NI                                               CPX1
   70 F(5,1)=FX(5,1)                                                    CPX1
   80 F(4,1)=FX(4,1)                                                    CPX1
   90 F(1,1)=FX(1,1)                                                    CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE SHMM                                                   CPX1
      COMMON/MATR/S(100,100),ALPHA(100,72),RESTE(2800),EPSI(100)        CPX1
      COMMON//NIM(2),I,J                                                CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT                   CPX1
      COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),NBOA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)CPX1
     1 ,GLIG(8),EORBL(72),DE(72)                                        CPX1
      COMMON/LIGM2/NOAT(200),XYZQ(4,200),X(3,8),XX(3,3,8),LNID(2,200)   CPX1
      COMMON/1/S12(9,9),F12(9,9)                                        CPX1
      COMMON/2/F(3,3),D(5,5),T(9,9),Q(9,9),U(9,9)                       CPX1
      COMMON/3/SMM(20,20),FMM(20,20)                                    CPX1
      DIMENSION XA(3),XB(3)                                             CPX1
      REAL MUA(3),MUB(3)                                                CPX1
      COMMON/WARAUX/ZA(9,20),ZB(9,20),RESTE2(40)                        CPX1
      KK=NBCM(I)                                                        CPX1
      LL=NBCM(J)                                                        CPX1
      KP=IPOSOM(I)-1                                                    CPX1
      LP=IPOSOM(J)-1                                                    CPX1
      NX=NATLIG(I)                                                      CPX1
      NY=NATLIG(J)                                                      CPX1
      DO 10 K=1,KK                                                      CPX1
      DO 10 L=1,LL                                                      CPX1
   10 SMM(L,K)=FMM(L,K)=0.0                                             CPX1
      ID=0                                                              CPX1
      MA=IPCSAT(I)-1                                                    CPX1
      DO 150 N=1,NX                                                     CPX1
      MA=MA+1                                                           CPX1
      DO 20 IAB=1,3                                                     CPX1
   20 XA(IAB)=XYZQ(IAB,MA)                                              CPX1
      NOA=NCAT(MA)                                                      CPX1
      NA=LNID(1,MA)                                                     CPX1
      CALL EXPN(NOA,MUA)                                                CPX1
      IS=LNID(2,MA)                                                     CPX1
      MB=IPCSAT(J)-1                                                    CPX1
      JD=0                                                              CPX1

      DO 140 N=1,NY                                                     CPX1
      MB=MB+1                                                           CPX1
      DO 80 IAB=1,3                                                     CPX1
   80 XB(IAB)=XYZQ(IAB,MB)                                              CPX1
      NOB=NCAT(MB)                                                      CPX1
      CALL EXPN(NOB,MUB)                                                CPX1
      NB=LNID(1,MB)                                                     CPX1
      JS=LNID(2,MB)                                                     CPX1
      DO 90 K=1,JS                                                      CPX1
      DO 90 L=1,IS                                                      CPX1
   90 S12(K,L)=F12(K,L)=0.                                              CPX1
  125 CALL REPERE(XA,XB,R,NA,NB)                                        CPX1
      CALL SABMM(NA,MUA,NB,MUB,R)                                       CPX1
      CALL FAA(NA,NB)                                                   CPX1
      CALL RETOUR(IS,JS)                                                CPX1
      DO 130 IC=1,IS                                                    CPX1
      IE=ID+IC                                                          CPX1
      DO 130 JC=1,JS                                                    CPX1
      JE=JD+JC                                                          CPX1
      DO 130 L=1,LL                                                     CPX1
      LH=LF+L                                                           CPX1
      DO 130 K=1,KK                                                     CPX1
      KH=KP+K                                                           CPX1
      FMM(L,K)=FMM(L,K)+F12(JC,IC)*ALPHA(IE,KH)*ALPHA(JE,LH)            CPX1
  130 SMM(L,K)=SMM(L,K)+S12(JC,IC)*ALPHA(IE,KH)*ALPHA(JE,LH)            CPX1
  140 JD=JD+JS                                                          CPX1
  150 ID=IC+IS                                                          CPX1
      IK=IPOSBA(I)-1                                                    CPX1
      DO 160 K=1,KK                                                     CPX1
      IK=IK+1                                                           CPX1
      IL=IFCSBA(J)-1                                                    CPX1
      DO 160 L=1,LL                                                     CPX1
      IL=IL+1                                                           CPX1
      S(IK,IL)=SMM(L,K)                                                 CPX1
  160 S(IL,IK)=FMM(L,K)                                                 CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE SHAM                                                   CPX1
      COMMON/MATR/S(100,100),ALPHA(100,72),RESTE(2800),EPSI(100)        CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX    CPX1
      COMMON/MET2/DZD(3),DZS(5),DZP(4),CD(3),CS(5),CP(4)                CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT                   CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),NBOA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)CPX1
     1 ,GLIG(8),EORBL(72),DE(72)                                        CPX1
      COMMON/LIGM2/NOAT(200),XYZQ(4,200),X(3,8),XX(3,3,8),LNID(2,200)   CPX1
      COMMON//NIM(2),I,J                                                CPX1
      COMMON/1/S01(9,9),F01(9,9)                                        CPX1
      COMMON/2/F(3,3),D(5,5),T(9,9),Q(9,9),U(9,9)                       CPX1
      DIMENSION XA(3),XB(3)                                             CPX1
      REAL MUI(3),MUJ(3)                                                CPX1
      DO 5 K=1,9                                                        CPX1
      DO 5 L=1,9                                                        CPX1
    5 S01(K,L)=F01(K,L)=0.                                              CPX1
      NOI=NAT(I)                                                        CPX1
      CALL EXPN(NOI,MUI)                                                CPX1
      NI=NDA(1,I)                                                       CPX1
      II=NDA(2,I)                                                       CPX1
      IF(J.EQ.0)10,40                                                   CPX1
   10 DO 20 IY=1,3 $ XA(IY)=0.0                                         CPX1
   20 XB(IY)=AXYZQ(IY,I)                                                CPX1
      CALL REPERE(XA,XB,R,3,NI)                                         CPX1
      CALL SMET(MUI,NI,R)                                               CPX1
      CALL FAA(3,NI)                                                    CPX1
      CALL RETOUR(9,II)                                                 CPX1
      DO 30 K=1,II                                                      CPX1
      KK=IFCSBA(I)+K-1                                                  CPX1
      DO 30 L=1,9                                                       CPX1
      S(L,KK)=S01(K,L)                                                  CPX1
   30 S(KK,L)=F01(K,L)                                                  CPX1
      GO TO 70                                                          CPX1
   40 NOJ=NAT(J)                                                        CPX1
      CALL EXPN(NOJ,MUJ)                                                CPX1
      NJ=NDA(1,J)                                                       CPX1
      JJ=NDA(2,J)                                                       CPX1
      DO 50 IY=1,3 $ XA(IY)=AXYZQ(IY,I)                                 CPX1
   50 XB(IY)=AXYZQ(IY,J)                                                CPX1
      DO 55 K=1,JJ                                                      CPX1
      DO 55 L=1,II                                                      CPX1
   55 S01(K,L)=F01(K,L)=0.                                              CPX1
      CALL REPERE(XA,XB,R,NI,NJ)                                        CPX1
```

```
      CALL  SABPM(NI,MUI,NJ,MUJ,R)                                      CPX1
      CALL FAA(NI,NJ)                                                   CPX1
      CALL RFTOUR(II,JJ)                                                CPX1
      DO 60 K=1,II                                                      CPX1
      KK=IPCSBA(I)+K-1                                                  CPX1
      DO 60 L=1,JJ                                                      CPX1
      LL=IPCSBA(J)+L-1                                                  CPX1
      S(KK,LL)=S91(L,K)                                                 CPX1
   50 S(LL,KK)=F91(L,K)                                                 CPX1
   70 CONTINUE                                                          CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      OVERLAY(CPX,3,0)                                                  CPX1
      PROGRAM COMOL                                                     CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/MATR/S(100,100),H(100,100),EPSI(100)                       CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT                   CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,OSP(3),NMET,IOCPX    CPX1
      REAL L                                                            CPX1
      DIMENSION L(100,100)                                              CPX1
      EQUIVALENCE (S,L)                                                 CPX1
      DO 30 I=1,IDIM                                                    CPX1
      DO 20 J=1,I                                                       CPX1
   20 H(J,I)=S(I,J)                                                     CPX1
   30 S(I,I)=1.                                                         CPX1
      NX=NY=1                                                           CPX1
      DO 10 I=1,ICIM                                                    CPX1
      CALL MOVLEV(S(NX),SEC(NY),I)                                      CPX1
      NX=NX+100                                                         CPX1
   10 NY=NY+I                                                           CPX1
      NX=NY=1                                                           CPX1
      DO 40 I=1,IDIM                                                    CPX1
      CALL MOVLEV(H(NX),HEC(NY),I)                                      CPX1
      NX=NX+100                                                         CPX1
   40 NY=NY+I                                                           CPX1
      L(2,2)=SQRT(S(2,2)-L(2,1)**2)                                     CPX1
      DO 80 I=3,IDIM                                                    CPX1
      I1=I-1                                                            CPX1
      DO 60 J=2,I1                                                      CPX1
      T=S(J,I)                                                          CPX1
      J1=J-1                                                            CPX1
      DO 50 K=1,J1                                                      CPX1
   50 T=T-L(K,I)*L(K,J)                                                 CPX1
   60 L(J,I)=T/L(J,J)                                                   CPX1
      T=S(I,I)                                                          CPX1
      DO 70 K=1,I1                                                      CPX1
   70 T=T-L(K,I)*L(K,I)                                                 CPX1
   80 L(I,I)=SQRT(T)                                                    CPX1
      DO 110 I=2,IDIM                                                   CPX1
      I1=I-1                                                            CPX1
      VI=1.0/L(I,I)                                                     CPX1

      DO 100 J=1,I1                                                     CPX1
      T=0.0                                                             CPX1
      DO 90 K=J,I1                                                      CPX1
   90 T=T+L(K,I)*L(K,J)                                                 CPX1
  100 L(I,J)=-T*VI                                                      CPX1
  110 L(I,I)=VI                                                         CPX1
      NX=100*(ICIM-1)+IDIM                                              CPX1
      NY=1                                                              CPX1
      DO 120 I=1,IDIM                                                   CPX1
      CALL MOVLEV(L(NX),LEC(NY),I)                                      CPX1
      NX=NX-101                                                         CPX1
  120 NY=NY+I                                                           CPX1
      CALL OVERLAY(3HCPX,3,1,1)                                         CPX1
      IF(IOPT.EQ.0) GO TO 140                                           CPX1
  130 CALL OVERLAY(3HCPX,3,2,1)                                         CPX1
  140 CONTINUE                                                          CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE VOIP(E)                                                CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,OSP(3),NMET,IOCPX    CPX1
      DIMENSION E(9),F(9)                                               CPX1
      Q=QMET                                                            CPX1
      S=OSP(2)                                                          CPX1
      P=OSP(3)                                                          CPX1
      DO 10 I=1,9                                                       CPX1
   10 F(I)=A(I)*Q*Q+B(I)*Q+C(I)                                         CPX1
      COK=1.0/219.47484                                                 CPX1
      U=-((2.-S-P)*F(4)+(S-1.)*F(5)+P*F(6))*COK                         CPX1
      E(1)=U                                                            CPX1
      U=-((2.-S-P)*F(7)+(P-1.)*F(8)+S*F(9))*COK                         CPX1
      DO 20 I=2,4                                                       CPX1
   20 E(I)=U                                                            CPX1
      U=-((1.-S-P)*F(1)+S*F(2)+P*F(3))*COK                              CPX1
      DO 30 I=5,9                                                       CPX1
   30 E(I)=U                                                            CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE DIAGSH(PREC)                                           CPX1
      INTEGER R,R1,R2                                                   CPX1
      REAL L(100,100),IL(100,100),M(100)                    SUPRESS     CPX1
      COMMON/MATR/S(100,100),H(100,100),EPSI(100)                       CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/LIGAM/XXX(17),IDIM                                         CPX1
      COMMON/VARAUX/ALPHA(100),BETA(100),UR(100),PR(100)                CPX1
      DIMENSION VECT(100,10)                                            CPX1
      DIMENSION BETA2(100),IBETAO(100),PI(101),U(100),V(100),W(100)     CPX1
     1,ICRO(100),JORD(100),KORD(100),SC(100)                            CPX1
      EQUIVALENCE (VECT,S),(L,S),(IL,S)                                 CPX1
      EQUIVALENCE (UR,BETA2),(PR,IBETAO),(PI,U),(IORD,ALPHA),           CPX1
     1 (JORD,BETA),(KORD,W),(SC,M)                                      CPX1
      NX=100*(ICIM-1)+IDIM                                              CPX1
      NY=1                                                              CPX1

      DO 80 I=1,IDIM                                                    CPX1
      CALL MOVLEV(LEC(NY),L(NX),I)                                      CPX1
      NX=NX-101                                                         CPX1
   80 NY=NY+I                                                           CPX1
      CALL LHL(L,H,W,IDIM,100)                                          CPX1
      DO 20 I=1,IDIM                                                    CPX1
      DO 20 J=1,I                                                       CPX1
   20 H(J,I)=H(I,J)                                                     CPX1
      N1=IDIM-1                                                         CPX1
      N2=N1-1                                                           CPX1
      DO 210 R=1,N2                                                     CPX1
      R1=R+1                                                            CPX1
      SR=0.0                                                            CPX1
      DO 130 I=R1,IDIM                                                  CPX1
  130 SR=SR+H(I,R)**2                                                   CPX1
      SR=SQRT(SR)                                                       CPX1
      SR=SIGN(SR,H(R1,R))                                               CPX1
      ALPHA(R)=H(R,R)                                                   CPX1
      BETA(R)=-SR                                                       CPX1
      UR(R1)=H(R1,R)+SR                                                 CPX1
      R2=R+2                                                            CPX1
      DO 140 I=R2,IDIM                                                  CPX1
  140 UR(I)=H(I,R)                                                      CPX1
      OKR2=SR*UR(R1)                                                    CPX1
      OK=1.0/OKR2                                                       CPX1
      H(R,R)=OK                                                         CPX1
      H(R1,R)=UR(R1)                                                    CPX1
      DO 170 I=R1,N1                                                    CPX1
      PR(I)=0.0                                                         CPX1
      DO 150 K=R1,I                                                     CPX1
  150 PR(I)=PR(I)+H(I,K)*UR(K)                                          CPX1
      I1=I+1                                                            CPX1
      DO 160 K=I1,IDIM                                                  CPX1
  160 PR(I)=PR(I)+H(K,I)*UR(K)                                          CPX1
  170 PR(I)=PR(I)*OK                                                    CPX1
      PR(IDIM)=0.0                                                      CPX1
      DO 180 K=R1,IDIM                                                  CPX1
  180 PR(IDIM)=PR(IDIM)+H(IDIM,K)*UR(K)                                 CPX1
      PR(IDIM)=PR(IDIM)*OK                                              CPX1
      WW=0.0                                                            CPX1
      DO 190 K=R1,IDIM                                                  CPX1
  190 WW=WW+UR(K)*PR(K)                                                 CPX1
      WW=WW*OK*0.5                                                      CPX1
      DO 200 K=R1,IDIM                                                  CPX1
  200 PR(K)=PR(K)-UR(K)*WW                                              CPX1
      DO 210 I=R1,IDIM                                                  CPX1
      DO 210 J=R1,I                                                     CPX1
  210 H(I,J)=H(I,J)-UR(I)*PR(J)-UR(J)*PR(I)                             CPX1
      ALPHA(N1)=H(N1,N1)                                                CPX1
      BETA(N1)=H(IDIM,N1)                                               CPX1
      ALPHA(IDIM)=H(IDIM,IDIM)                                          CPX1
      IBETAC(1)=1                                                       CPX1

      NBETAC=1                                                          CPX1
      DO 240 I=1,N1                                                     CPX1
      IF(ABS(BETA(I)).GE.1.0E-10) GO TO 230                             CPX1
      NBETAC=NBETAO+1                                                   CPX1
      IBETAC(NBETAO)=I+1                                                CPX1
  230 CONTINUE                                                          CPX1
  240 CONTINUE                                                          CPX1
      IBETAC(NBETAO+1)=IDIM+1                                           CPX1
      DO 250 I=1,IDIM                                                   CPX1
      DO 250 J=1,IDIM                                                   CPX1
  250 VECT(I,J)=0.0                                                     CPX1
      DO 550 IMATR=1,NBETAO                                             CPX1
      IM1=IBETAC(IMATR)                                                 CPX1
      IMN=IBETAC(IMATR+1)-1                                             CPX1
      N1=IMN-IM1                                                        CPX1
      N=N1+1                                                            CPX1
      SUP=AMIN1(2.E12/FLOAT(N),1./PREC)                                 CPX1
      IF(N.NE.1) GO TO 260                                              CPX1
      EPSI(IM1)=ALPHA(IM1)                                              CPX1
      VECT(IM1,IM1)=1.0                                                 CPX1
      GO TO 545                                                         CPX1
  260 N2=N1-1                                                           CPX1
      ANORME=ABS(ALPHA(IM1))+ABS(BETA(IM1))                             CPX1
      IF(N2.LE.0) GO TO 280                                             CPX1
      DO 270 I=1,N2                                                     CPX1
      ANOR=ABS(ALPHA(IM1+I))+ABS(BETA(IM1+I))+ABS(BETA(IM1+I-1))        CPX1
      IF(ANOR.GT.ANORME) ANORME=ANOR                                    CPX1
  270 CONTINUE                                                          CPX1
  280 ANOR=ABS(ALPHA(IMN))+ABS(BETA(IMN-1))                             CPX1
      IF(ANOR.GT.ANORME) ANORME=ANOR                                    CPX1
      IM1=IM1-1                                                         CPX1
      DO 290 I=1,N1                                                     CPX1
      IM1=IM1+1                                                         CPX1
  290 BETA2(I)=BETA(IM1)*BETA(IM1)                                      CPX1
      IK=N+1                                                            CPX1
      C=-ANORME                                                         CPX1
      NV=IM1-1                                                          CPX1
      DO 540 K=1,N                                                      CPX1
      NV=NV+1                                                           CPX1
      IK=IK-1                                                           CPX1
      E=C                                                               CPX1
      F=ANORME                                                          CPX1
      CALL BISSECT(ALPHA(IM1),BETA2,E,F,IK,N,PREC,C)                    CPX1
  390 EPSI(NV)=C                                                        CPX1
      P=ALPHA(IM1)-C                                                    CPX1
      C=BETA(IM1)                                                       CPX1
      IF(N.EQ.2) GO TO 425                                              CPX1
      IR=IM1-1                                                          CPX1
      DO 420 R=1,N2                                                     CPX1
      IR=IR+1                                                           CPX1
      IF(ABS(BETA(IR)).LE.P) GO TO 400                                  CPX1
      U(R)=BETA(IR)                                                     CPX1

      V(R)=ALPHA(IR+1)-C                                                CPX1
      W(R)=BETA(IR+1)                                                   CPX1
      X=F                                                               CPX1
      Y=C                                                               CPX1
      Z=0.0                                                             CPX1
      GO TO 410                                                         CPX1
  400 U(R)=F                                                            CPX1
      V(R)=G                                                            CPX1
      W(R)=0.                                                           CPX1
      Z=BETA(IR+1)                                                      CPX1
      Y=ALPHA(IR+1)-C                                                   CPX1
      X=BETA(IR)                                                        CPX1
  410 M(R)=X/U(R)                                                       CPX1
      P=Y-M(R)*V(R)                                                     CPX1
  420 C=Z-M(R)*W(R)                                                     CPX1
  425 IR=IMN-1                                                          CPX1
  430 IF(ABS(BETA(IR)).LE.P) GO TO 440                                  CPX1
      U(N1)=BETA(IR)                                                    CPX1
      V(N1)=ALPHA(IMN)-C                                                CPX1
      X=F                                                               CPX1
      Y=G                                                               CPX1
      W(N1)=1.0                                                         CPX1
      GO TO 450                                                         CPX1
  440 U(N1)=P                                                           CPX1
      V(N1)=Q                                                           CPX1
      W(N1)=0.0                                                         CPX1
      X=BETA(IR)                                                        CPX1
      Y=ALPHA(IMN)-C                                                    CPX1
  450 M(N1)=X/U(N1)                                                     CPX1
      U(N)=Y-M(N1)*V(N1)                                                CPX1
      IF(U(N).EQ.0.0) U(N)=1.0E-14                                      CPX1
      DO 455 I=IM1,IMN                                                  CPX1
  455 VECT(I,NV)=1.0                                                    CPX1
      ITEST=0                                                           CPX1
  460 IR=IM1-1                                                          CPX1
      DO 480 R=1,N1                                                     CPX1
      IR=IR+1                                                           CPX1
      IF(W(R).EQ.0.0) GO TO 470                                         CPX1
      PA=VECT(IR,NV)                                                    CPX1
      VECT(IR,NV)=VECT(IR+1,NV)                                         CPX1
      VECT(IR+1,NV)=PA                                                  CPX1
  470 VECT(IR+1,NV)=VECT(IR+1,NV)-M(R)*VECT(IR,NV)                      CPX1
  480 CONTINUE                                                          CPX1
      VECT(IMN,NV)=VECT(IMN,NV)/U(N)                                    CPX1
      VECT(IMN-1,NV)=(VECT(IMN-1,NV)-V(N1)*VECT(IMN,NV))/U(N1)          CPX1
      IF(N.EQ.2) GO TO 500                                              CPX1
      NJ=N1                                                             CPX1
      MJ=IMN-1                                                          CPX1
      DO 490 J=2,N1                                                     CPX1
      NJ=NJ-1                                                           CPX1
      MJ=MJ-1                                                           CPX1
  490 VECT(MJ,NV)=(VECT(MJ,NV)-VECT(MJ+1,NV)*V(NJ)-VECT(MJ+2,NV)*W(NJ))/ CPX1

     1U(NJ)                                                             CPX1
  500 VMAX=ABS(VECT(IM1,NV))                                            CPX1
      MJ=IM1                                                            CPX1
      DO 510 J=1,N1                                                     CPX1
      MJ=MJ+1                                                           CPX1
      VA=ABS(VECT(MJ,NV))                                               CPX1
      IF(VA.GT.VMAX) VMAX=VA                                            CPX1
  510 CONTINUE                                                          CPX1
      IF(VMAX.GT.SUP) GO TO 530                                         CPX1
      ITEST=ITEST+1                                                     CPX1
      VMAX=1./VMAX                                                      CPX1
      MJ=IM1                                                            CPX1
      DO 520 J=1,N                                                      CPX1
      VECT(MJ,NV)=VECT(MJ,NV)*VMAX                                      CPX1
  520 MJ=MJ+1                                                           CPX1
      IF(ITEST.LT.8) 460,535                                            CPX1
  530 IF(ITEST.LT.0) GO TO 535                                          CPX1
      ITEST=-10                                                         CPX1
      GO TO 460                                                         CPX1
  535 CONTINUE                                                          CPX1
  540 CONTINUE                                                          CPX1
  545 CONTINUE                                                          CPX1
  550 CONTINUE                                                          CPX1
      IF(NBETAO.EQ.1) GO TO 740                                         CPX1
      DO 560 I=1,IDIM                                                   CPX1
      IORD(I)=I                                                         CPX1
  560 KORD(I)=1                                                         CPX1
      N1=IDIM-1                                                         CPX1
      DO 630 I=1,N1                                                     CPX1
      X=EPSI(I+1)                                                       CPX1
      ID=ICRD(I+1)                                                      CPX1
      IF(X.GE.EPSI(I)) GO TO 620                                        CPX1
      JJ=1                                                              CPX1
  590 IF(X.LT.EPSI(JJ)) GO TO 600                                       CPX1
      JJ=JJ+1                                                           CPX1
      GO TO 590                                                         CPX1
  600 IJK=I+1                                                           CPX1
      DO 610 K=JJ,I                                                     CPX1
      IJK=IJK-1                                                         CPX1
      IORD(IJK+1)=IORD(IJK)                                             CPX1
  610 EPSI(IJK+1)=EPSI(IJK)                                             CPX1
      IORD(JJ)=ID                                                       CPX1
      EPSI(JJ)=X                                                        CPX1
  620 CONTINUE                                                          CPX1
  630 CONTINUE                                                          CPX1
      DO 640 I=1,IDIM                                                   CPX1
      JJ=IORD(I)                                                        CPX1
  640 JORD(JJ)=I                                                        CPX1
      II=1                                                              CPX1
  650 IC=II                                                             CPX1
      IF(KORD(IC) .NE.0) GO TO 670                                      CPX1
  660 IF(II.GE.IDIM) GO TO 740                                          CPX1
```

```
      II=II+1                                                           CPX1
      GO TO 650                                                         CPX1
  670 JC=JCRD(IC)                                                       CPX1
      IF(IC.NE.-C) GO TO 680                                            CPX1
      KORD(IC)=0                                                        CPX1
      GO TO 660                                                         CPX1
  680 IORD(IC)=0                                                        CPX1
      KORD(JC)=0                                                        CPX1
      DO 690 K=1,IDIM                                                   CPX1
      U(K)=VECT(K,JC)                                                   CPX1
  690 VECT(K,JC)=VECT(K,IC)                                             CPX1
  700 IC=JC                                                             CPX1
      JC=JORD(IC)                                                       CPX1
      KORD(JC)=0                                                        CPX1
      IF(ICRD(JC).NE.0) GO TO 720                                       CPX1
      DO 710 K=1,IDIM                                                   CPX1
  710 VECT(K,JC)=U(K)                                                   CPX1
      GO TO 660                                                         CPX1
  720 DO 730 K=1,IDIM                                                   CPX1
      V(K)=VFCT(K,JC)                                                   CPX1
      VECT(K,JC)=U(K)                                                   CPX1
  730 U(K)=V(K)                                                         CPX1
      GO TO 700                                                         CPX1
  740 N2=IDIM-2                                                         CPX1
      KO=IDIM-1                                                         CPX1
      K1=IDIM                                                           CPX1
      DO 760 R=1,N2                                                     CPX1
      KO=KO-1                                                           CPX1
      K1=K1-1                                                           CPX1
      DO 760 I=1,IDIM                                                   CPX1
      Q=0.                                                              CPX1
      DO 750 K=K1,IDIM                                                  CPX1
  750 Q=Q+H(K,K()*VECT(K,I)                                             CPX1
      Q=Q*H(KO,KO)                                                      CPX1
      DO 760 K=K1,IDIM                                                  CPX1
  760 VECT(K,I)=VECT(K,I)-Q*H(K,KO)                                     CPX1
      NX=100*(IDIM-1)+IDIM                                              CPX1
      NY=1                                                              CPX1
      DO 765 I=1,IDIM                                                   CPX1
      CALL MOVLEV(LEC(NY),H(NX),I)                                      CPX1
      NX=NX-101                                                         CPX1
  765 NY=NY+I                                                           CPX1
      DO 780 J=1,IDIM                                                   CPX1
      SC(J)=0.0                                                         CPX1
      DO 770 I=1,IDIM                                                   CPX1
  770 SC(J)=SC(J)+VECT(I,J)*VECT(I,J)                                   CPX1
      SC(J)=SQRT(1.0/SC(J))                                             CPX1
      DO 780 I=1,IDIM                                                   CPX1
  780 VECT(I,J)=VECT(I,J)*SC(J)                                         CPX1
      CALL FVECT(H,VECT,V,IDIM,100)                                     CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1


      IDENT MULTM                                                       CPX1
      ENTRY LHL,HVECT                                                   CPX1
AZ    DATA  0                                                           CPX1
ZERO  DATA  0                                                           CPX1
LHL   DATA  0                                                           CPX1
FTNAQ MACRO                                                             CPX1
      SX6   A0                                                          CPX1
      SA6   AZ                                                          CPX1
      ENDM                                                              CPX1
NTFAQ MACRO                                                             CPX1
      SA1   AZ                                                          CPX1
      SA0   X1                                                          CPX1
      ENDM                                                              CPX1
DEBUT MACRO                                                             CPX1
      SA2   A1+1                                                        CPX1
      SA3   A1+2                                                        CPX1
      SA4   A1+3                                                        CPX1
      SA5   A1+4                                                        CPX1
      SE6   X1-1                                                        CPX1
      SB7   X3-1                                                        CPX1
      SA0   X2-1                                                        CPX1
      SA4   X4                                                          CPX1
      SA5   X5                                                          CPX1
      SB4   X4                                                          CPX1
      SE5   X5                                                          CPX1
      ENDM                                                              CPX1
DMLTK MACRO K,KF                                                        CPX1
      SA1   ZERO                                                        CPX1
      SA2   B6+B1                                                       CPX1
      SA3   B7+1                                                        CPX1
      SA4   A2+B5                                                       CPX1
      SA5   A3+1                                                        CPX1
      BX6   X1                                                          CPX1
      SB3   B0                                                          CPX1
K     FX6   X6+X1                                                       CPX1
      FX1   X3*X2                                                       CPX1
      SA2   A4+B5                                                       CPX1
      SA3   A5+1                                                        CPX1
      SB3   B3+1                                                        CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      GE    B3,B1,KF                                                    CPX1
      FX6   X6+X1                                                       CPX1
      FX1   X4*X5                                                       CPX1
      SA4   A2+B5                                                       CPX1
      SA5   A3+1                                                        CPX1
      SE3   B3+1                                                        CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      LT    B3,B1,K                                                     CPX1
KF    FX6   X6+X1                                                       CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      ENDM                                                              CPX1
*                                                                       CPX1


      FTNAQ                                                             CPX1
      DEBUT                                                             CPX1
      SA1   ZERO                                                        CPX1
      SB2   B0                                                          CPX1
      SX0   A0                                                          CPX1
J1    SB2   B2+1                                                        CPX1
      SB3   B0+1                                                        CPX1
      SA1   X0+1                                                        CPX1
HKJ   BX6   X1                                                          CPX1
      SA6   B7+B3                                                       CPX1
      SA1   A1+1                                                        CPX1
      SB3   B3+1                                                        CPX1
      LE    B3,B4,HKJ                                                   CPX1
      SB1   B0                                                          CPX1
I1    SB1   B1+1                                                        CPX1
      DMLTK K1,KF1                                                      CPX1
      SA6   X0+B1                                                       CPX1
      LT    B1,B4,I1                                                    CPX1
      SX0   X0+B5                                                       CPX1
      LT    B2,B4,J1                                                    CPX1
      SB2   B0                                                          CPX1
I2    SB2   B2+1                                                        CPX1
      SB3   1                                                           CPX1
      SX0   A0                                                          CPX1
      SA1   A0+B2                                                       CPX1
HIK   BX6   X1                                                          CPX1
      SA1   A1+B5                                                       CPX1
      SA6   B7+B3                                                       CPX1
      SB3   B3+1                                                        CPX1
      LE    B3,B2,HIK                                                   CPX1
      SB1   B0                                                          CPX1
J2    SB1   B1+1                                                        CPX1
      DMLTK K2,KF2                                                      CPX1
      SA6   X0+B2                                                       CPX1
      SX0   X0+B5                                                       CPX1
      LT    B1,B2,J2                                                    CPX1
      LT    B2,B4,I2                                                    CPX1
      NTFAQ                                                             CPX1
      EQ    LHL                                                         CPX1
HVECT DATA  0                                                           CPX1
      FTNAQ                                                             CPX1
      DEBUT                                                             CPX1
      SA1   ZERO                                                        CPX1
      SB1   B0                                                          CPX1
      SX0   A0                                                          CPX1
I3    SE1   B1+1                                                        CPX1
      SA1   X0+1                                                        CPX1
      SB3   B0+1                                                        CPX1
VECTKI BX6  X1                                                          CPX1
      SA6   B7+B3                                                       CPX1
      SA1   A1+1                                                        CPX1
      SB3   B3+1                                                        CPX1
      LE    B3,B4,VECTKI                                                CPX1
      SB2   B0                                                          CPX1
      SX7   1                                                           CPX1
J3    SB2   B2+1                                                        CPX1
      SA1   ZERO                                                        CPX1
      SA2   B6+X7                                                       CPX1
      SA3   B7+B2                                                       CPX1
      SA4   A2+1                                                        CPX1
      SA5   A3+1                                                        CPX1
      SE3   B2-1                                                        CPX1
      PX6   X1                                                          CPX1
K3    FX6   X6+X1                                                       CPX1
      FX1   X3*X2                                                       CPX1
      SA2   A4+1                                                        CPX1
      SA3   A5+1                                                        CPX1
      SE3   B3+1                                                        CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      GE    B3,B4,KF3                                                   CPX1
      FX6   X6+X1                                                       CPX1
      FX1   X4*X5                                                       CPX1
      SA4   A2+1                                                        CPX1
      SA5   A3+1                                                        CPX1
CORR  SE3   B3+1                                                        CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      LT    B3,B4,K3                                                    CPX1
KF3   FX6   X6+X1                                                       CPX1
      NX6   X6                                                          CPX1
      SA6   X0+B2                                                       CPX1
      SX7   X7+B5                                                       CPX1
      SX7   X7+1                                                        CPX1
      LT    B2,B4,J3                                                    CPX1
      SX0   X0+B5                                                       CPX1
      LT    B1,B4,I3                                                    CPX1
      NTFAQ                                                             CPX1
      EC    HVECT                                                       CPX1
      END                                                               CPX1
      IDENT     BISSECT                                                 CPX1
      ENTRY     BISSECT                                                 CPX1
UN    DATA      1.E0                                                    CPX1
ZERO5 DATA      .5E0                                                    CPX1
AZ    BSS       1                                                       CPX1
BISSECT DATA    0                                                       CPX1
      SX6       A0                                                      CPX1
      SA6       AZ                                                      CPX1
      SB5       X1          ALPHA                                       CPX1
      SA0       A1                                                      CPX1
      SA1       A0+1        BETA2                                       CPX1
      SA2       A0+2        E                                           CPX1
      SA3       A0+3        F                                           CPX1
      SA4       A0+4        IK                                          CPX1
      SA5       A0+5        N                                           CPX1
      SB6       X1                                                      CPX1


      SA2       X2                                                      CPX1
      SA3       X3                                                      CPX1
      SA4       X4                                                      CPX1
      SA5       X5                                                      CPX1
      BX6       X2          V(E)                                        CPX1
      BX7       X3          V(F)                                        CPX1
      SB2       X4                                                      CPX1
      SB1       X5                                                      CPX1
      SA1        A0+6                                                   CPX1
      SB7       X1                                                      CPX1
DEBUT SA3       ZERO5                                                   CPX1
      FX0       X6+X7                                                   CPX1
      FX5       X0*X3                                                   CPX1
      SE3       B1                                                      CPX1
      SB4       B0+1                                                    CPX1
      SA1       UN                                                      CPX1
      SA3       B5                                                      CPX1
      FX2       X3-X5                                                   CPX1
      SA3       B5+B4                                                   CPX1
      SA4       B6                                                      CPX1
      NX2       X2                                                      CPX1
      ZR        X2,PN1                                                  CPX1
      PL        X2,PP2                                                  CPX1
      JP        PN1                                                     CPX1
P(I)  MACRO                                                             CPX1
      FX3       X3-X5                                                   CPX1
      FX0       X4*X1                                                   CPX1
      SA4       B6+B4                                                   CPX1
      SB4       B4+1                                                    CPX1
       NX3      X3                                                      CPX1
      FX3       X3*X2                                                   CPX1
      BX1       X2                                                      CPX1
      GT        B4,B1,INTERV                                            CPX1
      FX2       X3-X0                                                   CPX1
      SA3       B5+B4                                                   CPX1
      NX2       X2                                                      CPX1
      ENDM                                                              CPX1
PP1   SB3       B3-1                                                    CPX1
PP2   P(I)                                                              CPX1
      ZR        X2,PN1                                                  CPX1
      PL        X2,PP2                                                  CPX1
PN1   SB3       B3-1                                                    CPX1
PN2     P(I)                                                            CPX1
      ZR        X2,PP1                                                  CPX1
      NG        X2,PN2                                                  CPX1
      JP        PP1                                                     CPX1
INTERV GE       B3,B2,E=C                                               CPX1
      BX7       X5                                                      CPX1
      JP        TESTPR                                                  CPX1
E=C   BX6       X5                                                      CPX1
TESTPR SA1      B7                                                      CPX1
      FX0       X7-X6                                                   CPX1


       NX0      X0                                                      CPX1
      FX0       X0-X1                                                   CPX1
      PL        X0,DEBUT                                                CPX1
      BX6       X5                                                      CPX1
      SA1       A0+7                                                    CPX1
      SA6       X1                                                      CPX1
      SA2       AZ                                                      CPX1
      SA0       X2                                                      CPX1
      EQ        B0,B0,BISSECT                                           CPX1
       END                                                              CPX1
      SUBROUTINE ORBOCC(INDIC)                                          CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/MATR/V(100,100),P(100,100),E(100)                          CPX1
      COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX    CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM\                       CPX1
      COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),NBOA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)CPX1
     1,QLIG(8)                                                          CPX1
      COMMON/VARAUX/PN(100),POP(100),XS(100),Q(9),XT(91)                CPX1
      COMMON//NMAX,NELVAL,NXNX(2)                                       CPX1
 1111 FORMAT(/////*  QMET=*F14.10*  D=*F14.10*  S=*F14.10*  P=*F14.10)   CPX1
 2222 FORMAT(     * QCALC=*F14.10*  D=*F14.10*  S=*F14.10*  P=*F14.10)   CPX1
   10 NELVAL=NATMET-18                                                  CPX1
      IF(NATMET.GT.36) NELVAL=NELVAL-18                                 CPX1
      DO 40 I=1,NLIG                                                    CPX1
      IF(NATLIG(I).EQ.1) 20,30                                          CPX1
   20 NELVAL=NELVAL+NAEV(I)                                             CPX1
      GO TO 35                                                          CPX1
   30 NELVAL=NELVAL+NBEV(I)                                             CPX1
   35 CONTINUE                                                          CPX1
   40 CONTINUE                                                          CPX1
      NELVAL=NELVAL-IOCPX                                               CPX1
   50 NORBCC=NELVAL/2                                                   CPX1
      NMAX=NORBCC                                                       CPX1
      IF(NELVAL.GT.2*NORBOC)NMAX=NMAX+1                                 CPX1
      IKK=NMAX                                                          CPX1
      IKL=NMAX                                                          CPX1
   70 IF(ABS(E(IKK)-E(IKK-1)).LT.1.E-5) 80,90                           CPX1
   80 IKK=IKK-1                                                         CPX1
      IF(IKK.EQ.1) GO TO 90                                             CPX1
      GO TO 70                                                          CPX1
   90 IF(ABS(E(IKL+1)-E(IKL)).LT.1.E-5) 100,110                         CPX1
  100 IKL=IKL+1                                                         CPX1
      IF(IKL.EQ.IDIM) GO TO 110                                         CPX1
      GO TO 90                                                          CPX1
  110 IKM=IKK-1                                                         CPX1
      IF(IKK.EQ.1) GO TO 125                                            CPX1
      DO 120 I=1,IKM                                                    CPX1
  120 PN(I)=2.0                                                         CPX1
  125 IF(IKK.EQ.IKL)130,160                                             CPX1
  130 IF(NMAX.EC.NORBOC) 140,150                                        CPX1
```

```
140 FN(NORBCC)=2.0                                                      CPX1
    GO TO 180                                                           CPX1
150 PN(NMAX)=1.0                                                        CPX1
    GO TO 180                                                           CPX1
160 NORBDG=IKL-IKM                                                      CPX1
    NELDG=NOREQC+NMAX-2*IKM                                             CPX1
    DO 170 I=IKM,IKL                                                    CPX1
170 PN(I)=FLOAT(NELDG)/FLOAT(NORBDG)                                    CPX1
    NMAX=IKL                                                            CPX1
180 LS=IDIM                                                             CPX1
    IF(INDIC.EQ.0) LS=9                                                 CPX1
    NX=NY+1                                                             CPX1
    DO 185 I=1,IDIM                                                     CPX1
    CALL MOVLEV(SEC(NX),P(NY),I)                                        CPX1
    NX=NX+I                                                             CPX1
185 NY=NY+100                                                           CPX1
    DO 210 K=1,LS                                                       CPX1
    DO 190 I=1,NMAX                                                     CPX1
190 XS(I)=V(K,I)*PN(I)                                                  CPX1
    DO 210 L=K,IDIM                                                     CPX1
    PX=0.                                                               CPX1
    DO 200 I=1,NMAX                                                     CPX1
200 PX=PX+XS(I)*V(L,I)                                                  CPX1
210 P(K,L)=P(L,K)=P(K,L)*PX                                             CPX1
    DO 220 K=1,LS                                                       CPX1
    POP(K)=0.0                                                          CPX1
    DO 220 L=1,IDIM                                                     CPX1
220 POP(K)=POP(K)+P(K,L)                                                CPX1
    PRINT 1111,GMET,DSP(1),DSP(2),DSP(3)                                CPX1
    DSP(1)=0.0                                                          CPX1
    DSP(2)=POP(1)                                                       CPX1
    DSP(3)=0.0                                                          CPX1
    DO 240 I=5,9                                                        CPX1
240 DSP(1)=DSP(1)+POP(I)                                                CPX1
    DO 250 I=2,4                                                        CPX1
250 DSP(3)=DSP(3)+POP(I)                                                CPX1
    QCALC=FLOAT(NATMET)-18.-DSP(1)-DSP(2)-DSP(3)                        CPX1
    IF(NATMET.GT.36) QCALC=QCALC-18.                                    CPX1
    PRINT 2222,QCALC,DSP(1),DSP(2),DSP(3)                               CPX1
    IF(INDIC.EQ.0) RETURN                                               CPX1
    Q(1)=QCALC                                                          CPX1
    DO 290 NL=1,NLIG                                                    CPX1
    L1=NL+1                                                             CPX1
    IA=IFCSBA(NL)                                                       CPX1
    IF(NATLIG(NL).GT.1) GO TO 270                                       CPX1
    NOA=NAT(NL)                                                         CPX1
    Q(L1)=FLOAT(IQC(NOA))                                               CPX1
    IB=IA+NDA(2,NL)-1                                                   CPX1
    DO 260 I=IA,IB                                                      CPX1
260 Q(L1)=Q(L1)-POP(I)                                                  CPX1
    GO TO 290                                                           CPX1
270 IB=IA+NBOP(NL)-1                                                    CPX1


    Q(L1)=FLOAT(NBEV(NL))                                               CPX1
    DO 280 I=IA,IB                                                      CPX1
280 Q(L1)=Q(L1)-POP(I)                                                  CPX1
290 CONTINUE                                                            CPX1
    RETURN                                                              CPX1
    END                                                                 CPX1
    OVERLAY(CPX,3,1)                                                    CPX1
    PROGRAM CPTCIR                                                      CPX1
    COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX      CPX1
    DIMENSION X(3),Y(3),YCAL(3)                                         CPX1
    COMMON/LIGAM/LAM(18),IOPT                                           CPX1
    DO 10 I=1,3                                                         CPX1
    Y(I)=0.                                                             CPX1
 10 X(I)=DSP(I)                                                         CPX1
    NIT=15                                                              CPX1
    PREC=.5E-2                                                          CPX1
    FMI=3.E-8                                                           CPX1
    CALL RSMOD(X,Y,YCAL,3,3,PREC,FMI,NIT,1,3)                           CPX1
    CALL CRBCCC(1)                                                      CPX1
    END                                                                 CPX1
    SUBROUTINE FONCAR(T,NINC,NEXP,X,NC,FF,YCAL)                         CPX1
    COMMON/MATR/S(100,100),H(100,100),EPSI(100)                         CPX1
    LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                            CPX1
    COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)              CPX1
    COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IQCPX      CPX1
    COMMON/LIGAM/NNNN(17),IDIM,IOPT                                     CPX1
    COMMON/VARAUX/PH(200),HH(100),RES(100)                              CPX1
    DIMENSION T(3),X(3),YCAL(3),E(9)                                    CPX1
    NX=NY=1                                                             CPX1
    DO 10 I=1,IDIM                                                      CPX1
    CALL MOVLEV(HEC(NY),H(NX),I)                                        CPX1
    NX=NX+100                                                           CPX1
 10 NY=NY+I                                                             CPX1
    QMET=FLOAT(NATMET)-18.                                              CPX1
    IF(NATMET.GT.30) QMET=QMET-18.                                      CPX1
    DO 20 I=1,3                                                         CPX1
    QMET=QMET-X(I)                                                      CPX1
 20 DSP(I)=X(I)                                                         CPX1
    CALL VOIP(E)                                                        CPX1
    DO 30 I=1,9                                                         CPX1
 30 H(I,I)=E(I)                                                         CPX1
    DO 40 I=2,IDIM                                                      CPX1
    I1=I-1                                                              CPX1
    DO 40 J=1,I1                                                        CPX1
 40 H(I,J)=H(J,I)=H(J,I)*(H(I,I)+H(J,J))                                CPX1
    CALL DIAGSH(1.E-10)                                                 CPX1
    DO 46 I=1,9                                                         CPX1
 46 HH(I)=E(I)                                                          CPX1
    CALL CRBCCC(0)                                                      CPX1
    FF=0.                                                               CPX1
    DO 50 I=1,3                                                         CPX1
    YCAL(I)=T(I)=DSP(I)-X(I)


 50 FF=FF+T(I)*T(I)                                                     CPX1
    RETURN                                                              CPX1
    END                                                                 CPX1
    SUBROUTINE DERCAR(DT,N1,N2,X,Y,N3)                                  CPX1
    COMMON/FC/FO,T0(3),DF0(3)                                           CPX1
    DIMENSION XX(3),X(3),T(3),YCAL(3),DT(4,4),Y(3)                      CPX1
    H=1.E-5                                                             CPX1
    RH=1.E5                                                             CPX1
    DO 20 I=1,N1                                                        CPX1
    DO 10 K=1,N1                                                        CPX1
 10 XX(K)=X(K)                                                          CPX1
    XX(I)=X(I)+H                                                        CPX1
    CALL FONCAR(T,N1,N2,XX,N3,F,YCAL)                                   CPX1
    DF0(I)=(F-FO)*RH                                                    CPX1
    DO 20 K=1,N2                                                        CPX1
 20 DT(K,I)=(T(K)-T0(K))*RH                                             CPX1
    END                                                                 CPX1
    SUBROUTINE RSMOD(X,Y,YCAL,  NINC,NEXP,PRECD,ECEXIT,NBITER,IMP,NC)   CPX1
    COMMON/FC/FO,T0(3),DF0(3)                                           CPX1
    DIMENSION X(3),Y(3),YCAL(3),PRC(3),XR(3),CA(4,4),DX(3),             CPX1
   1XRF(3),FN(3),FNBAS(3),F(3),DP(4,4),FNR(3)                           CPX1
    NM1=NINC-1                                                          CPX1
    NN=NINC+1                                                           CPX1
    N=0                                                                 CPX1
    IF(IMP.EQ.0) IMP=NBITER+2                                           CPX1
    CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQBAS,YCAL)                           CPX1
    IF(ECEAS.LT.EQEXIT) RETURN                                          CPX1
    FO=EQEAS                                                            CPX1
    DO 50 I=1,NC                                                        CPX1
 50 T0(I)=F(I)                                                          CPX1
    WRITE(6,209) (I,X(I)        ,I=1,NINC)                              CPX1
    WRITE(6,210) N,EQBAS                                                CPX1
    GO TO 1                                                             CPX1
  4 IF(ECEAS.LE.EQEXIT) GO TO 1000                                      CPX1
    DO 2 I=1,NINC                                                       CPX1
    PRC(I)=(X(I)-XR(I))/X(I)                                            CPX1
    IF(ABS(PRC(I)).GT.PRECD) GO TO 3                                    CPX1
  2 CONTINUE                                                            CPX1
    GO TO 1000                                                          CPX1
  3 CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQBAS,YCAL)                           CPX1
    FO=EQEAS                                                            CPX1
    DO 51 I=1,NC                                                        CPX1
 51 T0(I)=F(I)                                                          CPX1
    IF(MOD(N,IMP).NE.0) GO TO 1                                         CPX1
    WRITE(6,201)(I,X(I),        I=1,NINC)                               CPX1
    WRITE(6,204) N,EQBAS                                                CPX1
  1 N=N+1                                                               CPX1
    IF(N.GT.NEITER) GO TO 3000                                          CPX1
    CALL DERCAR(DP,NINC  ,NEXP,X,Y,NC)                                  CPX1
    DO 5 I=1,NINC                                                       CPX1
    XR(I)=X(I)                                                          CPX1
    CA(I,NN)=0.                                                         CPX1
    DO 5 J=1,NC                                                         CPX1
  5 CA(I,NN)=CA(I,NN)-F(J)*DP(J,I)                                      CPX1
    DO 31 I=1,NINC                                                      CPX1
    CA(I,I)=0.                                                          CPX1
    DO 31 J=1,NC                                                        CPX1
 31 CA(I,I)=CA(I,I)+DP(J,I)**2                                          CPX1
    NZ=1                                                                CPX1
    DO 34 I=1,NM1                                                       CPX1
    NZ=NZ+1                                                             CPX1
    DO 34 K=NZ,NINC                                                     CPX1
    CA(I,K)=0.                                                          CPX1
    DO 35 J=1,NC                                                        CPX1
 35 CA(I,K)=CA(I,K)+DP(J,I)*DP(J,K)                                     CPX1
 34 CA(K,I)=CA(I,K)                                                     CPX1
    IR=0                                                                CPX1
    CALL RSL(CA,4,NINC,IR)                                              CPX1
    IF(IR.EQ.1) GO TO 2000                                              CPX1
    DO 6 I=1,NINC                                                       CPX1
  6 DX(I)=CA(I,NN)                                                      CPX1
    IT1=0                                                               CPX1
    ALF=1.                                                              CPX1
  7 DO 8 I=1,NINC                                                       CPX1
  8 X(I)=XR(I)+ALF*DX(I)                                                CPX1
    CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQ,YCAL)                              CPX1
    IF(EQ.GE.EQBAS) GO TO 9                                             CPX1
    DO 10 I=1,NINC                                                      CPX1
 10 XRF(I)=X(I)                                                         CPX1
    EQEAS=EQ                                                            CPX1
    GO TO 11                                                            CPX1
  9 IT1=IT1+1                                                           CPX1
    IF(IT1.EQ.20) GO TO 12                                              CPX1
    ALF=ALF/2.                                                          CPX1
    GO TO 7                                                             CPX1
 12 IT2=1                                                               CPX1
 11 DEN=0.                                                              CPX1
    DO 52 I=1,NINC                                                      CPX1
 52 F(I)=CF0(I)                                                         CPX1
    DO 13 I=1,NINC                                                      CPX1
 13 DEN=DEN+F(I)**2                                                     CPX1
    DEN=SQRT(DEN)                                                       CPX1
    DO 14 I=1,NINC                                                      CPX1
    FN(I)=-F(I)/DEN                                                     CPX1
 14 FNR(I)=FN(I)                                                        CPX1
    IF(N.EQ.1) GO TO 15                                                 CPX1
    COTETA=0.                                                           CPX1
    DO 16 I=1,NINC                                                      CPX1
 16 COTETA=COTETA+FN(I)*FNBAS(I)                                        CPX1
    IF(COTETA.GT.0.) GO TO 15                                           CPX1
    IF(COTETA.EQ.-1.) GO TO 15                                          CPX1
    DEN=0.                                                              CPX1
    DO 17 I=1,NINC                                                      CPX1
    FN(I)=FN(I)+FNBAS(I)                                                CPX1

 17 DEN=DEN+FN(I)**2                                                    CPX1
    DEN=SQRT(DEN)                                                       CPX1
    DO 18 I=1,NINC                                                      CPX1
 18 FN(I)=FN(I)/DEN                                                     CPX1
 15 IF(IT2.EQ.1) GO TO 19                                               CPX1
    ALF=10.**38                                                         CPX1
    DO 20 I=1,NINC                                                      CPX1
    PAS=ABS((X(I)-XR(I))/FN(I))                                         CPX1
    IF((PAS.GT.ALF).OR.(PAS.EQ.0.)) GO TO 20                            CPX1
    ALF=PAS                                                             CPX1
 20 FNBAS(I)=FNR(I)                                                     CPX1
 21 DO 22 I=1,NINC                                                      CPX1
 22 X(I)=XR(I)+ALF*FN(I)                                                CPX1
    CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQ,YCAL)                              CPX1
    IF(EQ.GE.EQBAS) GO TO 23                                            CPX1
    EQEAS=EQ                                                            CPX1
    ALF=ALF*2.                                                          CPX1
    DO 24 I=1,NINC                                                      CPX1
 24 XRF(I)=X(I)                                                         CPX1
    GO TO 21                                                            CPX1
 23 DO 25 I=1,NINC                                                      CPX1
 25 X(I)=XRR(I)                                                         CPX1
    GO TO 4                                                             CPX1
 19 IT1=0                                                               CPX1
    IT2=0                                                               CPX1
    DO 26 I=1,NINC                                                      CPX1
 26 FNBAS(I)=FNR(I)                                                     CPX1
    ALF=1.                                                              CPX1
 27 DO 28 I=1,NINC                                                      CPX1
 28 X(I)=XR(I)+ALF*FN(I)                                                CPX1
    CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQ,YCAL)                              CPX1
    IF(EQ.GE.EQBAS) GO TO 29                                            CPX1
    EQEAS=EQ                                                            CPX1
    GO TO 4                                                             CPX1
 29 IT1=IT1+1                                                           CPX1
    IF(IT1.EQ.20) GO TO 4000                                            CPX1
    ALF=ALF/2.                                                          CPX1
    GO TO 27                                                            CPX1
2000 WRITE(6,202)                                                       CPX1
    GO TO 1000                                                          CPX1
3000 WRITE(6,203) NBITER                                                CPX1
    GO TO 1000                                                          CPX1
4000 N=N-1                                                              CPX1
    DO 32 I=1,NINC                                                      CPX1
 32 X(I)=XR(I)                                                          CPX1
    WRITE(6,205) N                                                      CPX1
1000 CONTINUE                                                           CPX1
    WRITE(6,207)                                                        CPX1
    WRITE(6,209) (I,X(I)        ,I=1,NINC)                              CPX1
    WRITE(6,210) N,EQBAS                                                CPX1
    CALL FONCAR (F,NINC,NEXP,X,NC,EQ,YCAL)                              CPX1
    DO 33 M=1,NEXP

    DIF=YCAL(M)-Y(M)                                                    CPX1
    ECART=DIF**2                                                        CPX1
 33 WRITE(6,206)Y(M),YCAL(M),DIF,ECART                                  CPX1
    RETURN                                                              CPX1
201 FORMAT(1H ,9X,2HX(,I2,4H) = ,E15.8)                                 CPX1
202 FORMAT(1H ,///    50X,17HMATRICE DEGENEREE,///)                     CPX1
203 FORMAT(1H ,///    50X,34HPRECISION DEMANDEE NON OBTENUE EN ,I3,     CPX1
   112H ITERATIONS.///)                                                 CPX1
204 FORMAT(/10X,3HEQ(,I3,4H) = ,E15.8,//)                               CPX1
205 FORMAT(1H ,///    ,40X,28HLA METHODE DIVERGE APRES LA ,I3,          CPX1
   116H EME ITERATION. ,///)                                            CPX1
206 FORMAT(1H ,15X,3HYE=,E15.8,5X,3HYC=,E15.8,5X,4HDCE=,E15.8,5X,6HECA  CPX1
   1RT=,E15.8)                                                          CPX1
207 FORMAT(1H1,///,50X,19HCALCUL DE LA COURBE,/,50X,19(1H-),////)       CPX1
209 FORMAT(1H ,29X,2HX(,I2,4H) = ,E15.8)                                CPX1
210 FORMAT(/30X,3HEQ(,I3,4H) = ,E15.8,///)                              CPX1
    END                                                                 CPX1
    SUBROUTINE RSL (X,DIM1,M,IRESOL)                                    CPX1
    INTEGER DIM1,COLONE                                                 CPX1
    DIMENSION X(1)                                                      CPX1
    IF(M.GT.1)GO TO 1                                                   CPX1
    X(DIM1+1)=X(DIM1+1)/X(1)                                            CPX1
    RETURN                                                              CPX1
  1 EPS=1.E-35                                                          CPX1
    N=M+1                                                               CPX1
    MN=M*N                                                              CPX1
    AMAX=0.                                                             CPX1
    MAIN=1                                                              CPX1
    DO 2 I=1,M                                                          CPX1
    DO 3 J=1,M                                                          CPX1
    K=DIM1*(J-1)+I                                                      CPX1
    IF(X(K).NE.0.) GO TO 2                                              CPX1
  3 CONTINUE                                                            CPX1
    GO TO 99                                                            CPX1
  2 CONTINUE                                                            CPX1
    DO 5 J=1,M                                                          CPX1
    J1=DIM1*(J-1)                                                       CPX1
    DO 4 I=1,M                                                          CPX1
    K=J1+I                                                              CPX1
    IF(X(K).NE.0.)GO TO 5                                               CPX1
  4 CONTINUE                                                            CPX1
    GO TO 99                                                            CPX1
  5 CONTINUE                                                            CPX1
    DO 7 I=1,M                                                          CPX1
    IF(ABS(X(I)).LT.ABS(AMAX))GO TO 7                                   CPX1
    AMAX=X(I)                                                           CPX1
    LIGNE=I                                                             CPX1
  7 CONTINUE                                                            CPX1
    INTC=1                                                              CPX1
  6 PIVOT=AMAX                                                          CPX1
    IF(LIGNE.EQ.MAIN)GO TO 19                                           CPX1
 10 DO 11 J=MAIN,N                                                      CPX1
```

```
      :=DIM1*(J-1)
      1=KK+LIGNE
      2=KK+MAIN
      M(X)=X(K1)
      (K1)=X(K2)
      (K2)=AMAX
      O TO(20,24),INTO
      O 25 MAIN=2,M
      I=MAIN-1
      MAX=0.
     .N=DIM1*(KIM-1)
     )O 21 L1=MAIN,N
     :K=DIM1*(L1-1)
     :1=KK+KIM
     ((K1)=X(K1)/PIVOT
     )O 21 L2=MAIN,M
     (2=KK+L2
     (3=NN+L2
     ((K2)=X(K2)-X(K3)*X(K1)
     IF(L1.GT.MAIN)GO TO 21
     IF(ABS(X(K2)).LE.ABS(AMAX))GO TO 21
     AMAX=X(K2)
     LIGNE=L2
     CONTINUE
     INTO=2
     IF(AMAX.EQ.0.)GO TO 99
     GO TO 6
     CONTINUE
     CONTINUE
     KK=DIM1*M
     K1=KK+M
     K2=K1-DIM1
     X(K1)=X(K1)/X(K2)
     DO 45 L=2,M
     I=M-L
     NBCRN=I+1
     K1=KK+I
     DO 45 J=NECRN,M
     K2=DIM1*(J-1)+I
     K3=KK+J
     X(K1)=X(K1)-X(K2)*X(K3)
     IRESCL=0
     RETURN
     IRESCL=1
     RETURN
     ENC
     OVERLAY(CPX,3,2)
     PROGRAM RELAXV
     COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM
     COMMON/LIGM1/NBOM(8),RWS(32),IPOSBA(8)
     COMMON/LIGA/AXQ(32),NAT(8),RWT(32)
     COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,ICCPX

     DIMENSION Q1(9),Q2(9),QI(9),Q0(9),P1(100),P2(100),PI(100),P0(100)
    L ,XC(10)
     COMMON/VARAUX/PN(100),P(100),HII(100),Q(9),XS(91)
     XC(1)=.2
     XC(2)=.1
     XC(3)=.05
     XC(4)=.04
     XC(5)=.03
     XC(6)=.02
     XC(7)=.01
     XC(8)=.003
     XC(9)=.001
     XC(10)=.0001
     N1=NLIG+1
     DO 100 I=1,IDIM
     P1(I)=P(I)
     DO 110 I=1,N1
     Q1(I)=Q(I)
     CALL FONC1(1.E-8)
     FX=0.
     DO 115 I=1,N1
     FX=AMAX1(FX,ABS(Q(I)-Q1(I)))
     Q2(I)=Q(I)
     DO 120 I=1,IDIM
     P2(I)=P(I)
     IF(FX.LT..5E-3) GO TO 310
     PRINT 3000,FX
     FORMAT(*1  ITERATION NO 0     FX= *E10.3/////)
     CX(=.04
     CY=.02
     IT=0
     KK=0
     III=0
     CX=CX0
   1 IT=IT+1
     IF(IT.GT.50) GO TO 290
     DO 150 I=1,IDIM
   0 PI(I)=P(I)+(1.-CX)*P1(I)+CX*P2(I) -
     DO 160 I=1,N1
   0 QI(I)=Q(I)=(1.-CX)*Q1(I)+CX*Q2(I)
     CALL FONC1(FX*1.E-7)
     FY=0.
     DO 170 I=1,N1
   '0 FY=AMAX1(FY,ABS(Q(I)-QI(I)))
     III=III+1
     PRINT 4000,IT,CX,FY
  10 FORMAT(/*   ITERATION NO *I2*    COEFF. DE RELAX. = *F8.5*    ECAR
    1T MAXI = *E10.3)
     IF(FY.LT..5E-3) GO TO 310
     GO TO (180,220,230),IIT
  90 IF(FY.LT.FX*.8) GO TO 260
     IF(FY.LT.FX) GO TO 190

     KK=KK+1
    . IF(KK.GT.10) GO TO 300
     CX0=XC(KK)
     CY=.5*CX0
     GO TO 130
  90 CX=CX0-CY
     KK=0
     FY0=FY
     DO 200 I=1,N1
  00 Q0(I)=Q(I)
     DO 210 I=1,IDIM
  10 P0(I)=P(I)
     GO TO 140
  20 IF(FY.LT.FY0) GO TO 260
     CX=CX0+CY
     GO TO 140
  30 IF(FY.LT.FY0) GO TO 260
     IF(FY0.LT.2.E-2) CY=CY*.5
     DO 240 I=1,N1
     Q2(I)=Q0(I)
 240 Q1(I)=(1.-CX0)*Q1(I)+CX0*Q2(I)
     DO 250 I=1,IDIM
     P2(I)=P0(I)
 250 P1(I)=(1.-CX0)*P1(I)+CX0*P2(I)
     GO TO 130
 260 DO 270 I=1,N1
     Q1(I)=QI(I)
 270 Q2(I)=Q(I)
     DO 280 I=1,IDIM
     P1(I)=PI(I)
 280 P2(I)=P(I)
     KK=0
     FX=FY
     CX(=CX
     GO TO 130
 290 PRINT 5000
5000 FORMAT(/////50(2H *)///*    30 ITERATIONS ITERATIONS NE SUFFISENT P
    1AS POUR OBTENIR LA CONVERGENCE A .5E-3 PRES*//50(2H *))
     CALL EXIT
 300 PRINT 6000,FX
6000 FORMAT(///50(2H *)///*    NOTRE METHODE NE PERMET PAS D OBTENIR LA
    1CONVERGENCE A MIEUX QUE *E10.3* PRES*//50(2H *))
     CALL EXIT
 310 CONTINUE
     ENC
     SUBRCUTINE FONC1(PREC)
     COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)
     COMMON/LIGM2/NOAT(200),XYZQ(4,200),X(3,8),XX(3,3,8),LNID(2,200)
     COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),NBOA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)
    1,QLIG(8),EORBL(72),DE(72)
     COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT
     COMMON/MET1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,ICCPX
     LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC
     COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)
     COMMON/MATR/S(100,100),H(100,100),EPSI(100)
     COMMON/PICN1/AA(17,2,2),BB(17)
     COMMON/VARAUX/PN(100),P(100),HII(100),Q(9),ZS(91)
     DIMENSION E(9)
     NX=NY=1
     DO 10 I=1,IDIM
     CALL MOVLEV(HEC(NY),H(NX),I)
     NX=NX+100
  10 NY=NY+I
     DSP(1)=P(5)+P(6)+P(7)+P(8)+P(9)
     DSP(2)=P(1)
     DSP(3)=P(2)+P(3)+P(4)
     QMET=Q(1)
     CALL VOIP(E)
     DO 20 I=1,9
  20 H(I,I)=E(I)
     DO 100 NL=1,NLIG
     L1=N(+1
     IP=IPCSBA(NL)
     IF(NATLIG(NL).GT.1) GO TO 80
     NOF=NAT(NL)
     NAF=MIN0(3,NDA(NL))
     GO TO (70,50,30),NAA
  30 V1=(1.3655*2.316*Q(L1)+1.1102*Q(L1)**2+FLOAT(NOA)*(.1069+.5567*Q
    1(L1)))/27.21
     DO 40 L=4,8
  40 H(IP+L,IP+L)=-V1
  50 XP=(P(IP+1)+P(IP+2)+P(IP+3))/3.
     V1=((2.-XF)*AA(NOA,2,1)+(XP-1.)*AA(NOA,2,2)+BB(NOA)*Q(L1))/27.21
     DO 60 L=1,3
  60 H(IP+L,IP+L)=-V1
  70 XS=P(IP)
     V1=((2.-XS)*AA(NOA,1,1)+(XS-1.)*AA(NOA,1,2)+BB(NOA)*Q(L1))/27.21
     H(IP,IP)=-V1
     GO TO 100
  80 NM=NECM(NL)
     IL=IPCSOM(NL)-1
     DO 90 LL=1,NM
     L=IP-1+LL
  90 H(L,L)=EORBL(IL+LL)+DE(IL+LL)*Q(L1)
 100 CONTINUE
     PRINT 1000,(H(I,I),I=1,IDIM)
1000 FORMAT(//*  H(I,I),I=1,IDIM)*/10(2H  ,F10.6))
     N1=NLIG+1
     PRINT 3000,(Q(I),I=1,N1)
     DO 110 I=2,IDIM
     I1=I-1
     DO 110 J=1,I1
 110 H(I,J)=H(J,I)=H(J,I)*(H(I,I)+H(J,J))
     CALL DIAGSH(PREC)

     CALL CRBOCC(1)
     PRINT 4000,(Q(I),I=1,N1)
3000 FORMAT(///* CHARGES INITIALES*/9(3H  ,F10.5))
4000 FORMAT(/  * CHARGES FINALES  */9(3H  ,F10.5))
     RETURN
     END
     OVERLAY(CPX,4,0)
     PROGRAM CACPHY
     COMMON/MATR/V(100,100),P(100,100),EPSI(100)
     LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC
     COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)
     COMMON/MET1/ABC(27),NATMET,IREST(7)
     COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT
     COMMON/LIGM1/NBOM(8),NNN(32),IPOSBA(8),QLI(8),EORBL(72),DE(72)
     COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)
     COMMON/VARAUX/PP(10,10),VX(100),H(100),REST(100)
     DIMENSION S(100,100)
     EQUIVALENCE (P,S)
     COMMON/5/ELEM(53)
     DATA (ELEM(I),I=1,53)/2H H,2HHE,2HLI,2HBE,2H B,2H C,2H N,2H O,
    1 2H F,2HNE,2HNA,2HMG,2HAL,2HSI,2H P,2H S,2HCL,2H A,
    2 2H K,2HCA,2HSC,2HTI,2H V,2HCR,2HMN,2HFE,2HCO,2HNI,2HCU,
    32H2N,2HGA,2HGE,2HAS,2HSE,2HBR,2HKR,
    4 2HRB,2HSR,2H Y,2HZR,2HNB,2HMO,2HTC,2HRU,2HRH,2HPD,2HAG,2HCD,
    5 2HIN,2HSN,2HSE,2HTE,2H I/
     CALL SPHARM(0,0,0,0,0)
     PRINT 6000
     CALL IMPHA(1,1)
     NX=NY=1
     DO 3 I=1,IDIM
     CALL MOVLEV(P(NX),HEC(NY),I)
     NX=NX+100
   3 NY=NY+I
     CALL DENSITE
     CALL TRAEL
     NX=NY=1
     DO 6 I=1,IDIM
     CALL MOVLEV(HEC(NY),P(NX),I)
     NX=NX+100
     NY=NY+I
     DO 6 J=1,I
   6 P(I,J)=P(J,I)
     PRINT 5000,(H(I),I=1,IDIM)
     PRINT 1000
     CALL IMPHA(2,0)
     N1=NLIG+1
     DO 10 I=1,N1
     DO 10 J=1,N1
  10 PP(I,J)=0.
     DO 15 I=1,NLIG
     IF(NATLIG(I).EQ.1) NBOM(I)=NDA(2,I)
  15 CONTINUE

     DO 20 I=1,9
     DO 20 J=1,9
  20 PP(1,1)=PF(1,1)+P(I,J)
     DO 50 NL=1,NLIG
     IP=IPCSBA(NL)
     IQ=IF+NBOM(NL)-1
     DO 30 I=1,9
     DO 30 J=IF,IQ
  30 PP(NL+1,1)=PP(NL+1,1)+P(I,J)
     PP(NL+1,1)=PP(NL+1,1)*2.
     DO 50 ML=1,NL
     JP=IPCSBA(ML)
     JQ=JP+NBOM(ML)-1
     DO 40 I=IF,IQ
     DO 40 J=JF,JQ
  40 PP(NL+1,ML+1)=PP(NL+1,ML+1)+P(I,J)
     IF(ML.NE.NL) PP(NL+1,ML+1)=2.*PP(NL+1,ML+1)
  50 CONTINUE
     PRINT 1000,ELEM(NATMET),(NOMLIG(J),J=1,NLIG)
     PRINT 2000,ELEM(NATMET),(PP(1,J),J=1,N1)
     DO 60 I=2,N1
     II=I-1
  60 PRINT 3000,NOMLIG(II),(PP(I,J),J=1,N1)
     NX=NY=1
     DO 70 I=1,IDIM
     CALL READEC(S(NX),SEC(NY),I)
     NX=NX+100
  70 NY=NY+I
     DO 80 I=1,IDIM
     DO 80 J=1,I
  80 S(I,J)=S(J,I)
     DO 100 I=1,IDIM
     DO 90 J=1,IDIM
     VX(J)=0.
     DO 90 K=1,IDIM
  90 VX(J)=VX(J)+S(J,K)*V(K,I)
     DO 100 K=1,IDIM
 100 V(K,I)=V(K,I)*VX(K)
     PRINT 4000
     CALL IMPHA(1,0)
1000 FORMAT(1H1* ......   ORDRES DE LIAISON   ......*///
    1 * *18X,A2,5X,8(3X,A6,3X)///)
2000 FORMAT(1H ,5X,A2,7X,9(F8.5,4X)///)
3000 FORMAT(1H ,3X,A6,5X,9(F8.5,4X)///)
4000 FORMAT(1H1,* ......  CONTRIBUTIONS DES ORBITALES MOLECULAIRES AUX
    1 POPULATIONS ELECTRONIQUES   ......*////)
5000 FORMAT(1H1,*   ......  MII  ......*///1H ,12(F8.4,2X))
6000 FORMAT(*1...... VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES ......*////)
     END
     SUBRCUTINE IMPHA(M,N)
     COMMON/MATR/AA(100,100,2),EPSI(100)
     COMMON/VARAUX/PN(100),POP(100),RES1(100),QQQ(9),RES2(91)
```

```
      COMMON/5/ELEM(53)                                                 CPX1
      COMMON/ME1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,OSP(3),NMET,IQCPX     CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM                        CPX1
      COMMON/LIGMI/NBOM(8),NBEV(8),NNII(32),QLIG(8)                     CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      DIMENSION OA(9),NUMERO(12)                                        CPX1
      DATA (OA(I),I=1,9)/ 6H      S,6H    PX,6H    PY,6H    PZ,6H   DZ2,CPX1
     1 6H    DXZ,6H    DYZ,6HDX2-Y2,6H   DXY/                          CPX1
 1000 FORMAT(1H ,25X,12(F8.4,1X))                                       CPX1
 1005 FORMAT(/)                                                         CPX1
 1010 FORMAT(1H ,25X,12(3X,I3,3X))                                      CPX1
 1020 FORMAT(1H ,I3,2X,I1,6X,A2,3X,A6,2X,12(F8.4,1X))                   CPX1
 1030 FORMAT(1H ,I3,2X,I1,2X,A6,7H OM NO ,I2,2X,12(F8.4,1X))            CPX1
 1040 FORMAT(//*       VALEURS PROPRES - ENERGIES EN U.A.*/)            CPX1
 1050 FORMAT(//21H      VECTEURS PROPRES/)                              CPX1
 1060 FORMAT(*1     POPULATIONS ELECTRONIQUES*/)                        CPX1
 1070 FORMAT(*1     VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES*//)             CPX1
 1080 FORMAT(*1     CHARGES DU METAL ET DES COORDINATS*//)              CPX1
 1090 FORMAT(1H ,I1,14X,A2,2X,F8.4)                                     CPX1
 1100 FORMAT(1H ,I1,10X,A6,2X,F8.4)                                     CPX1
      IA=1                                                              CPX1
   10 IB=IA+11                                                          CPX1
      IB=MINO(IE,IDIM)                                                  CPX1
      IF(N.EQ.0) GO TO 15                                               CPX1
      PRINT 1040                                                        CPX1
      PRINT 1000,(EPSI(I),I=IA,IB)                                      CPX1
      PRINT 1050                                                        CPX1
   15 IAB=IB-IA+1                                                       CPX1
      DO 20 I=1,IAB                                                     CPX1
   20 NUMERO(I)=IA+I-1                                                  CPX1
      PRINT 1010,(NUMERO(I),I=1,IAB)                                    CPX1
      NJ=0                                                              CPX1
      DO 30 I=1,9                                                       CPX1
      IO=I                                                              CPX1
   30 PRINT 1020,IO,NJ,ELEM(NATMET),OA(I),(AA(I,K,M),K=IA,IB)           CPX1
      LI=9                                                              CPX1
      DO 90 J=1,NLIG                                                    CPX1
      PRINT 1005                                                        CPX1
      NJ=J                                                              CPX1
      IF(NATLIG(J).EQ.1) 40,60                                          CPX1
   40 NO=NCB(2,J)                                                       CPX1
      IAT=NAT(J)                                                        CPX1
      DO 50 I=1,NO                                                      CPX1
      LI=LI+1                                                           CPX1
   50 PRINT 1020,LI,NJ,ELEM(IAT),OA(I),(AA(LI,K,M),K=IA,IB)            CPX1
      GO TO 80                                                          CPX1
   60 NO=NECM(J)                                                        CPX1
      DO 70 I=1,NO                                                      CPX1
      LI=LI+1                                                           CPX1
      IO=I                                                              CPX1
   70 PRINT 1030,LI,NJ,NOMLIG(J),IO,(AA(LI,K,M),K=IA,IB)               CPX1
   80 PRINT 1005                                                        CPX1

      PRINT 1005                                                        CPX1
   90 CONTINUE                                                          CPX1
      IA=IA+12                                                          CPX1
      IF(IA.LE.IDIM) GO TO 10                                           CPX1
      IF(N.EQ.0) GO TO 210                                              CPX1
      PRINT 1060                                                        CPX1
      NJ=0                                                              CPX1
      DO 100 I=1,9                                                      CPX1
      IO=I                                                              CPX1
  100 PRINT 1020,IO,NJ,ELEM(NATMET),OA(I),POP(I)                        CPX1
      LI=9                                                              CPX1
      DO 160 J=1,NLIG                                                   CPX1
      PRINT 1005                                                        CPX1
      NJ=J                                                              CPX1
      IF(NATLIG(J).EQ.1) 110,130                                        CPX1
  110 NO=NDA(2,J)                                                       CPX1
      IAT=NAT(J)                                                        CPX1
      DO 120 I=1,NO                                                     CPX1
      LI=LI+1                                                           CPX1
  120 PRINT 1020,LI,NJ,ELEM(IAT),OA(I),POP(LI)                          CPX1
      GO TO 150                                                         CPX1
  130 NO=NECM(J)                                                        CPX1
      DO 140 I=1,NO                                                     CPX1
      LI=LI+1                                                           CPX1
      IO=I                                                              CPX1
  140 PRINT 1030,LI,NJ,NOMLIG(J),IO,POP(LI)                             CPX1
  150 CONTINUE                                                          CPX1
  160 CONTINUE                                                          CPX1
      PRINT 1080                                                        CPX1
      NJ=0                                                              CPX1
      PRINT 1090,NJ,ELEM(NATMET),QCALC                                  CPX1
      DO 200 J=1,NLIG                                                   CPX1
      J1=J+1                                                            CPX1
      NJ=J                                                              CPX1
      IF(NATLIG(J).EQ.1)170,180                                         CPX1
  170 IAT=NAT(J)                                                        CPX1
      PRINT 1090,NJ,ELEM(IAT),QQQ(J1)                                   CPX1
      GO TO 190                                                         CPX1
  180 PRINT 1100,NJ,NOMLIG(J),QQQ(J1)                                   CPX1
  190 CONTINUE                                                          CPX1
  200 CONTINUE                                                          CPX1
  210 RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE SPHARM(IND,N,MU,XX,T)                                  CPX1
      REAL MU                                                           CPX1
      DIMENSION XX(3),MU(3),T(9)                                        CPX1
      COMMON/7/RFACT(13)                                                CPX1
      IF(N.NE.0) GO TO 10                                               CPX1
      PI=4.*ATAN(1.)                                                    CPX1
      C1=SQRT(.25/PI)                                                   CPX1
      C2=SQRT(.75/PI)                                                   CPX1
      C3=SQRT(15./(16.*PI))                                             CPX1

      C4=SQRT(1./3.)                                                    CPX1
      RFACT(1)=1.                                                       CPX1
      DO 5 I=1,12                                                       CPX1
    5 RFACT(I+1)=RFACT(I)/FLOAT(I)                                      CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   10 R=SQRT(XX(1)**2+XX(2)**2+XX(3)**2)                                CPX1
      N1=2*N+1                                                          CPX1
      IF(R.NE.0.) GO TO 40                                              CPX1
      DO 30 K=1,9                                                       CPX1
   30 T(K)=0.                                                           CPX1
      IF(N.EQ.1) T(1)=C1                                                CPX1
      RETURN                                                            CPX1
   40 RN1=R**(N-1)                                                      CPX1
      X=XX(1)/R                                                         CPX1
      Y=XX(2)/R                                                         CPX1
      Z=XX(3)/R                                                         CPX1
      IF(IND.EQ.0) GO TO 50                                             CPX1
      GO TO (50,60,70),IND                                              CPX1
   50 RNORM=SQRT((2.*MU(1))**N1*RFACT(N1))                              CPX1
      T(1)=C1*RNORM*RN1*EXP(-MU(1)*R)                                   CPX1
      IF((IND.EQ.1).O.(N.EQ.1)) RETURN                                  CPX1
   60 RNORM=SQRT((2.*MU(2))**N1*RFACT(N1))                              CPX1
      T(2)=C2*RNORM*RN1*EXP(-MU(2)*R)                                   CPX1
      T(3)=T(2)*Y                                                       CPX1
      T(4)=T(2)*Z                                                       CPX1
      T(2)=T(2)*X                                                       CPX1
      IF((IND.EQ.2).O.(N.EQ.2))RETURN                                   CPX1
   70 RNORM=SQRT((2.*MU(3))**N1*RFACT(N1))                              CPX1
      T(5)=C3*RNORM*RN1*EXP(-MU(3)*R)                                   CPX1
      T(6)=T(5)*X*Z*2.                                                  CPX1
      T(7)=T(5)*Y*Z*2.                                                  CPX1
      T(8)=T(5)*(X**2-Y**2)                                             CPX1
      T(9)=T(5)*X*Y*2.                                                  CPX1
      T(5)=T(5)*C4*(3.*Z**2-1.)                                         CPX1
      RETURN                                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE DENSITE                                                CPX1
      INTEGER QLIG                                                      CPX1
      COMMON/MATR/V(100,100),D(51,51),AL(100,72),DD(51),COM(20),        CPX1
     1 P(100),F1E(120)                                                  CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/ME1/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,OSP(3),NMET,IQCPX     CPX1
      COMMON/ME12/DZD(3),DZS(5),DZP(4),CD(3),CS(5),CP(4)                CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOPT                   CPX1
      COMMON/LIGMI/NBOM(8),NBEV(8),N8OA(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IPOSBA(8)CPX1
     1 ,QLIG(8),EORBL(72),OE(72)                                        CPX1
      COMMON/LIGP2/NOAT(200),XYZQ(4,200),XO(3),U(3),W(3),X(3),XX(3),    CPX1
     1Z(3),PP(9),T(9),RTX(60),LNID(2,200)                               CPX1
      COMMON/VAFAUX/POM(100),RPX(300)                                   CPX1
      COMMON//NSUP,NXNX(3)                                              CPX1

      IX=1                                                              CPX1
      DO 25 I=1,72                                                      CPX1
      CALL POVLEV(ALEC(IX),AL(IX),100)                                  CPX1
   25 IX=IX+100                                                         CPX1
      READ 7000,XD,XS,XP                                                CPX1
    5 READ 1000,M,N,(XO(I),I=1,3),(U(I),I=1,3),PASU,(W(I),I=1,3),PASV   CPX1
      IF(PASU.EQ.0.) RETURN                                             CPX1
      PRINT 9000                                                        CPX1
 9000 FORMAT(*1      REORGANISATION ELECTRONIQUE*//                     CPX1
     **      DANS LE PLAN DEFINI PAR*5(/))                              CPX1
      PRINT 6000,M,N,(XO(I),I=1,3),(U(I),I=1,3),PASU,(W(I),I=1,3),PASV  CPX1
 7000 FORMAT(3F4.1)                                                     CPX1
 6000 FORMAT(1H ,2(I2,3X),11(F8.3,2X))                                  CPX1
      NM=NMET-1                                                         CPX1
      NT1=NMET+1                                                        CPX1
      UN=VN=0.                                                          CPX1
      DO 10 K=1,3                                                       CPX1
      XO(K)=XO(K)/.529167                                               CPX1
      UN=UN+U(K)**2                                                     CPX1
   10 VN=VN+W(K)**2                                                     CPX1
      UN=1./SQRT(UN)                                                    CPX1
      VN=1./SQRT(VN)                                                    CPX1
      DO 20 K=1,3                                                       CPX1
      U(K)=U(K)*UN*PASU/.529167                                         CPX1
   20 W(K)=W(K)*VN*PASV/.529167                                         CPX1
      M1=M+1                                                            CPX1
      N1=N+1                                                            CPX1
      DO 175 IX=1,M1                                                    CPX1
      DO 175 IY=1,N1                                                    CPX1
      DO 27 I=1,NSUP                                                    CPX1
   27 P(I)=0.                                                           CPX1
      DD(IY)=0.                                                         CPX1
      DO 30 K=1,3                                                       CPX1
   30 X(K)=XO(K)+U(K)*FLOAT(IX-1)+W(K)*FLOAT(IY-1)                      CPX1
      DO 35 K=1,9                                                       CPX1
   35 PP(K)=0.                                                          CPX1
      DO 40 I=1,NT1                                                     CPX1
      Z(1)=DZS(I)                                                       CPX1
      CALL SPHARM(1,NT1,Z,X,T)                                          CPX1
   40 PP(1)=PP(1)+CS(I)*T(I)                                            CPX1
      DO 60 I=1,NMET                                                    CPX1
      Z(2)=DZP(I)                                                       CPX1
      CALL SPHARM(2,NT1,Z,X,T)                                          CPX1
      DO 60 K=2,4                                                       CPX1
   60 PP(K)=PP(K)+T(K)*CP(I)                                            CPX1
      DO 80 I=1,NM                                                      CPX1
      Z(3)=DZD(I)                                                       CPX1
      NE=NMET                                                           CPX1
      IF((NMET.EQ.4).A.(I.EQ.1)) NE=NE-1                                CPX1
      CALL SPHARM(3,NE,Z,X,T)                                           CPX1
      DO 80 K=5,9                                                       CPX1
   80 PP(K)=PP(K)+CD(I)*T(K)                                            CPX1

      DO 100 I=1,NSUP                                                   CPX1
      DO 100 K=1,9                                                      CPX1
  100 P(I)=P(I)+V(K,I)*PP(K)                                            CPX1
      DD(IY)=DD(IY)+XS*PP(1)**2                                         CPX1
      XP=XP/3.                                                          CPX1
      DO 101 I=2,4                                                      CPX1
  101 DD(IY)=DD(IY)+XP*PP(I)**2                                         CPX1
      XD=XD*.2                                                          CPX1
      DO 102 I=5,9                                                      CPX1
  102 DD(IY)=DD(IY)+XD*PP(I)**2                                         CPX1
      DO 162 NL=1,NLIG                                                  CPX1
      IF(NATLIG(NL).NE.1) GO TO 130                                     CPX1
      NOA=NAT(NL)                                                       CPX1
      CALL EXPN(NOA,Z)                                                  CPX1
      DO 110 K=1,3                                                      CPX1
  110 XX(K)=X(K)-AXYZQ(K,NL)                                            CPX1
      NA=NDA(1,NL)                                                      CPX1
      CALL SPHARM(0,NA,Z,XX,T)                                          CPX1
      ID=NDA(2,NL)                                                      CPX1
      IA=IPOSBA(NL)-1                                                   CPX1
      DO 120 K=1,ID                                                     CPX1
      IA=IA+1                                                           CPX1
      DO 120 I=1,NSUP                                                   CPX1
  120 P(I)=P(I)+V(IA,I)*T(K)                                            CPX1
      NA2=NAEV(NL)-QLIG(NL)                                             CPX1
      NS=MINO(2,NA2)                                                    CPX1
      DD(IY)=DD(IY)+FLOAT(NS)*T(1)**2                                   CPX1
      IF(NA2.LE.2) GO TO 161                                            CPX1
      AP=FLOAT(NA2-2)/3.                                                CPX1
      DO 125 I=2,4                                                      CPX1
  125 DD(IY)=DD(IY)+AP*T(I)**2                                          CPX1
      GO TO 161                                                         CPX1
  130 NBA=NATLIG(NL)                                                    CPX1
      NBM=NBOM(NL)                                                      CPX1
      IP=IPOSAT(NL)-1                                                   CPX1
      IA=1                                                              CPX1
      IPB=IPOSBA(NL)-1                                                  CPX1
      IPM=IPOSOM(NL)-1                                                  CPX1
      DO 135 II=1,NBM                                                   CPX1
  135 COM(II)=0.                                                        CPX1
      DO 160 NB=1,NBA                                                   CPX1
      IP=IP+1                                                           CPX1
      DO 140K=1,3                                                       CPX1
  140 XX(K)=X(K)-XYZQ(K,IP)                                             CPX1
      NOA=NOAT(IP)                                                      CPX1
      CALL EXPN(NOA,Z)                                                  CPX1
      NA=LNID(1,IP)                                                     CPX1
      ID=LNID(2,IP)                                                     CPX1
      CALL SPHARM(0,NA,Z,XX,T)                                          CPX1
      IB=IA+ID-1                                                        CPX1
      DO 150 JJ=1,NBM                                                   CPX1
      JB=IPM+JJ                                                         CPX1

      DO 150 II=IA,IB                                                   CPX1
  150 COM(JJ)=COM(JJ)+AL(II,JB)*T(II-IA+1)                              CPX1
  160 IA=IA+ID                                                          CPX1
      DO 155 JJ=1,NBM                                                   CPX1
      JA=IPB+JJ                                                         CPX1
      DO 155 I=1,NSUP                                                   CPX1
  155 P(I)=P(I)+V(JA,I)*COM(JJ)                                         CPX1
      NC2=NBEV(NL)-QLIG(NL)                                             CPX1
      NB2=NC2/2                                                         CPX1
      DO 156 JJ=1,NB2                                                   CPX1
  156 DD(IY)=DD(IY)+2.*COM(JJ)**2                                       CPX1
      IF(2*NB2.NE.NC2) DD(IY)=DD(IY)+COM(NB2+1)**2                      CPX1
  161 CONTINUE                                                          CPX1
  162 CONTINUE                                                          CPX1
      D(IX,IY)=0.                                                       CPX1
      DO 170 I=1,NSUP                                                   CPX1
  170 D(IX,IY)=D(IX,IY)+POM(I)*P(I)**2                                  CPX1
  175 D(IX,IY)=D(IX,IY)-DD(IY)                                          CPX1
      PUNCH 8000                                                        CPX1
      PUNCH 1000,M,N,(XO(I),I=1,3),(U(I),I=1,3),PASU,(W(I),I=1,3),PASV  CPX1
      IA=1                                                              CPX1
  180 IB=IA+12                                                          CPX1
      IB=MINO(IE,N1)                                                    CPX1
      PRINT 5000                                                        CPX1
      DO 190 I=1,M1                                                     CPX1
      PRINT 2000                                                        CPX1
  190 PRINT 3000,(D(I,J),J=IA,IB)                                       CPX1
      IF(IE.EQ.N1) GO TO 200                                            CPX1
      IA=IA+13                                                          CPX1
      GO TO 180                                                         CPX1
  200 DO 210 I=1,M1                                                     CPX1
  210 PUNCH 4000,(D(I,J),J=1,N1)                                        CPX1
      GO TO 5                                                           CPX1
 1000 FORMAT(2I2,11F6.3)                                                CPX1
 2000 FORMAT(///13(4X,1H+,5X))                                          CPX1
 3000 FORMAT(13(1X,E9.3))                                               CPX1
 4000 FORMAT(8E10.3)                                                    CPX1
 5000 FORMAT(*1*)                                                       CPX1
 8000 FORMAT(*  REORGANISATION ELECTRONIQUE*)                           CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE MONOC(A,B,N,R,MX,MY,MZ)                                CPX1
      REAL MX,MY,MZ                                                     CPX1
      COMMON/6/C1,C2,C3,C4                                              CPX1
      DIMENSION A(1),B(1),R(1)                                          CPX1
      IF(N.EQ.1) RETURN                                                 CPX1
      R(1)=R(1)*C1                                                      CPX1
      MX=MX+R(1)*(A(1)*B(2)+A(2)*B(1))                                  CPX1
      MY=MY+R(1)*(A(1)*B(3)+A(3)*B(1))                                  CPX1
      MZ=MZ+R(1)*(A(1)*B(4)+A(4)*B(1))                                  CPX1
      IF(N.EQ.2) RETURN                                                 CPX1
      D1=R(2)*C2                                                        CPX1
      D2=R(2)*C3                                                        CPX1
```

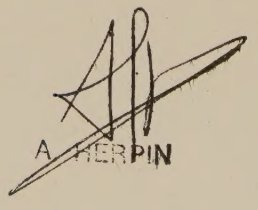
```
      D3=R(2)*C4                                                        CPX1
      MX=MX+D2*(A(2)*B(5)+A(5)*B(2))+D3*(A(2)*B(8)+A(8)*B(2)            CPX1
     S +A(3)*B(5)+A(9)*B(3)+A(4)*B(6)+A(6)*B(4))                        CPX1
      MY=MY+D2*(A(3)*B(5)+A(5)*B(3))+D3*(A(2)*B(9)+A(9)*B(2)            CPX1
     S +A(3)*B(8)+A(8)*B(3)+A(4)*B(7)+A(7)*B(4))                        CPX1
      MZ=MZ+D1*(A(4)*B(5)+A(5)*B(4))+D2*(A(2)*B(6)+A(6)*B(2)            CPX1
     S +A(3)*B(7)+A(7)*B(3))                                            CPX1
      END                                                               CPX1
      SUBROUTINE TRAEL                                                  CPX1
      LEVEL 3,SEC,HEC,LEC,ALEC                                          CPX1
      COMMON/MATREC/SEC(5050),HEC(5050),LEC(5050),ALEC(7200)            CPX1
      COMMON/MATR/V(100,100),DS(2601),AL(100,72),RWZ(199),EPSI(100)     CPX1
      COMMON/ME12/DZD(3),DZS(5),DZP(4),CD(3),CS(5),CP(4)                CPX1
      COMMON/ME11/A(9),B(9),C(9),NATMET,QMET,QCALC,DSP(3),NMET,IOCPX    CPX1
      COMMON/LIGM1/NBOM(8),NBEV(8),N80A(8),IPOSOM(8),IPOSAT(8),IFOSBA(8)CPX1
     1 ,CLIG(8),EORB(72),DE(72)                                         CPX1
      COMMON/LIGM2/NOAT(200),XYZQ(4,200),RTX(96),LNID(2,200)            CPX1
      COMMON/LIGA/AXYZQ(4,8),NAT(8),MPOSBA(8),NDA(2,8),NAEV(8)          CPX1
      COMMON/LIGAM/NLIG,NOMLIG(8),NATLIG(8),IDIM,IOFT                   CPX1
      COMMON//II,NELVAL,NNI,NNJ                                         CPX1
      DIMENSION EION(53)                                                CPX1
      DIMENSION XR(2),AA(9),BB(9),Z(3)                                  CPX1
      COMMON/7/RFACT(13)                                                CPX1
      REAL MX,MY,MZ                                                     CPX1
      COMMON/6/C1,C2,C3,C4                                              CPX1
      FRAD(P,X,N,Y)=SQRT((2.*X)**(2*N+1)*(2.*Y)**(2*N+1)*(RFACT(2*N+1)  CPX1
     1 *RFACT(2*N+1)))/(RFACT(N+N+2)*(X+Y)**(N+N+2))                    CPX1
      C1=SQRT(3.)/3.                                                    CPX1
      C2=2./SQRT(15.)                                                   CPX1
      C3=-C2*.5                                                         CPX1
      C4=SQRT(5.)*.2                                                    CPX1
      C5=2.17E-5*.529167**2                                             CPX1
      NTP=NMET-1                                                        CPX1
      NT1=NMET+1                                                        CPX1
      EION(5)=-6.37537                                                  CPX1
      EION(17)=-4.37235                                                 CPX1
      EION(35)=-4.086                                                   CPX1
      EION(53)=-3.619                                                   CPX1
      EION(28)=-1058.2/219.47484                                        CPX1
      EN=EION(NATMET)                                                   CPX1
      DO 4 NL=1,NLIG                                                    CPX1
      IF(NATLIG(NL).NE.1) GO TO 1                                       CPX1
      NA=NAT(NL)                                                        CPX1
      EN=EN+EION(NA)                                                    CPX1
      GO TO 3                                                           CPX1
    1 N2=NBEV(NL)/2                                                     CPX1
      IP=IPOSOM(NL)                                                     CPX1
      DO 2 I=1,N2                                                       CPX1
      EN=EN+2.*EORB(IP)                                                 CPX1
    2 IP=IP+1                                                           CPX1
      IF(2*N2.NE.NBEV(NL)) EN=EN+EORB(IP)                               CPX1
    3 CONTINUE                                                          CPX1

    4 CONTINUE                                                          CPX1
      N2=NELVAL/2                                                       CPX1
      DO 6 I=1,N2                                                       CPX1
    6 EN=EN-2.*EPSI(I)                                                  CPX1
      IF(2*N2.NE.NELVAL) EN=EN-EPSI(N2+1)                               CPX1
      EN=EN*627.502                                                     CPX1
      PRINT 4000,EN                                                     CPX1
 4000 FORMAT(15(/)*   ORDRE DE GRANDEUR DE L ENERGIE DE LIAISON DU COMPL CPX1
     1EXE *///20X,F8.1 *KCAL*)                                          CPX1
      PRINT 2000                                                        CPX1
      NOC=(NELVAL+1)/2                                                  CPX1
      DO 5 I=1,IDIM                                                     CPX1
    5 EPSI(I)=219474.84*EPSI(I)                                         CPX1
      II=NOC+1                                                          CPX1
   10 II=II-1                                                           CPX1
      PRINT 3000                                                        CPX1
      IF(II.LE.0) RETURN                                                CPX1
      JJ=NOC                                                            CPX1
   20 JJ=JJ+1                                                           CPX1
      IF(JJ.GT.IDIM) GO TO 10                                           CPX1
      TR=EPSI(JJ)-EPSI(II)                                              CPX1
      IF(TR.GT.55000.) GO TO 10                                         CPX1
      IF(TR.LT.2000.) GO TO 20                                          CPX1
      MX=MY=MZ=0.                                                       CPX1
      XR(1)=0.                                                          CPX1
      DO 30 I=1,NT1                                                     CPX1
      DO 30 J=1,NMET                                                    CPX1
   30 XR(1)=XR(1)+FRAD(I,DZS(I),J+1,DZP(J))*CS(I)*CP(J)                 CPX1
      XR(2)=0.                                                          CPX1
      DO 40 J=1,NTM                                                     CPX1
      NJ=NMET                                                           CPX1
      IF((NMET.EQ.4).A.(J.EQ.1)) NJ=NJ-1                                CPX1
      DO 40 I=1,NMET                                                    CPX1
   40 XR(2)=XR(2)+FRAD(I+1,DZP(I),NJ,DZD(J))*CP(I)*CD(J)                CPX1
      DO 50 I=1,9                                                       CPX1
      AA(I)=V(I,II)                                                     CPX1
   50 BB(I)=V(I,JJ)                                                     CPX1
      CALL MONOC(AA,BB,3,XR,MX,MY,MZ)                                   CPX1
      DO 170 NL=1,NLIG                                                  CPX1
      NBAT=NATLIG(NL)                                                   CPX1
      IA=IPOSBA(NL)-1                                                   CPX1
      IF(NBAT.NE.1) GO TO 100                                           CPX1
      NOA=NAT(NL)                                                       CPX1
      CALL EXPN(NOA,Z)                                                  CPX1
      NA=NOA(1,NL)                                                      CPX1
      ID=NOA(2,NL)                                                      CPX1
      IF(NA.EQ.1) GO TO 60                                              CPX1
      XR(1)=FRAC(NA,Z(1),NA,Z(2))                                       CPX1
      IF(NA.EQ.2) GO TO 60                                              CPX1
      XR(2)=FRAC(NA,Z(2),NA,Z(3))                                       CPX1
   60 DO 70 I=1,ID                                                      CPX1
      IX=IA+I                                                           CPX1

     * AA(I)=V(IX,II)                                                   CPX1
   70 BB(I)=V(IX,JJ)                                                    CPX1
      CALL MONOC(AA,BB,NA,XR,MX,MY,MZ)                                  CPX1
      DO 90 I=1,ID                                                      CPX1
      MX=MX+AA(I)*BB(I)*AXYZQ(1,NL)                                     CPX1
      MY=MY+AA(I)*BB(I)*AXYZQ(2,NL)                                     CPX1
   90 MZ=MZ+AA(I)*BB(I)*AXYZQ(3,NL)                                     CPX1
      GO TO 160                                                         CPX1
  100 NB=NBOM(NL)                                                       CPX1
      IBA=IPOSOM(NL)-1                                                  CPX1
      IPAT=IPOSAT(NL)                                                   CPX1
      IPAO=0                                                            CPX1
      DO 150 IAT=1,NBAT                                                 CPX1
      NOA=NOAT(IPAT)                                                    CPX1
      NA=LNID(1,IPAT)                                                   CPX1
      ID=LNID(2,IPAT)                                                   CPX1
      DO 110 I=1,ID                                                     CPX1
      AA(I)=BB(I)=0.                                                    CPX1
      IPAO=IPAO+1                                                       CPX1
      DO 110 J=1,NB                                                     CPX1
      JPA=IA+J                                                          CPX1
      JBA=IBA+J                                                         CPX1
      AA(I)=AA(I)+AL(IPAO,JBA)*V(JPA,II)                                CPX1
  110 BB(I)=BB(I)+AL(IPAO,JBA)*V(JPA,JJ)                                CPX1
      IF(NA.EQ.1) GO TO 130                                             CPX1
      CALL EXPN(NOA,Z)                                                  CPX1
      XR(1)=FRAC(NA,Z(1),NA,Z(2))                                       CPX1
      IF(NA.EQ.2) GO TO 120                                             CPX1
      XR(2)=FRAC(NA,Z(2),NA,Z(3))                                       CPX1
  120 CALL MONOC(AA,BB,NA,XR,MX,MY,MZ)                                  CPX1
  130 DO 140 I=1,ID                                                     CPX1
      ABI=AA(I)*BB(I)                                                   CPX1
      MX=MX+ABI*XYZQ(1,IPAT)                                            CPX1
      MY=MY+ABI*XYZQ(2,IPAT)                                            CPX1
  140 MZ=MZ+ABI*XYZQ(3,IPAT)                                            CPX1
  150 IPAT=IPAT+1                                                       CPX1
  160 CONTINUE                                                          CPX1
  170 CONTINUE                                                          CPX1
  180 PTR=C5*(MX**2+MY**2+MZ**2)*TR                                     CPX1
      PRINT 1000,II,JJ,TR,PTR                                           CPX1
      GO TO 20                                                          CPX1
 1000 FORMAT(22(1H ),I3,7X,I3,12X,F7.1,10X,E10.3)                       CPX1
 2000 FORMAT(*1      TRANSITIONS ELECTRONIQUES*///                      CPX1
     1* ENTRE LES ORBITALES NO*5X*ET NO*5X*FREQUENCE (CM-1)         F*) CPX1
 3000 FORMAT(/)                                                         CPX1
      END                                                               CPX1
```

Vu et Approuvé

PARIS, le 29 octobre 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI